

**Evaluación de la capacidad de remoción de plomo y cadmio en soluciones
acuosas utilizando resinas de carbón mineral.**

Nellys marín castro

Yessika vásquez frieri

Corporación Universidad de la Costa CUC

Departamento de Civil y Ambiental

Programa de Ingeniería Ambiental

Barranquilla, Colombia

2019

Evaluación de la capacidad de remoción de plomo y cadmio en soluciones acuosas utilizando resinas de carbón mineral.

Nellys Marín Castro

Yessika Vásquez Frieri

Trabajo presentado para obtener el título de Ingeniero Ambiental

Asesor:

Fabio Fuentes Gándara

Co-asesor:

Wilman Cabrera Lafaurie

Corporación Universidad de la Costa CUC

Departamento de Civil y Ambiental

Programa de Ingeniería Ambiental

Barranquilla, Colombia

2019

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Barranquilla, 23/ Octubre /2019

Dedicatoria

A ti, señor, Dios padre, por permitirnos culminar este proyecto, y que día a día nos refugiamos en ti, para que fortalezcas cada paso que damos y llenes de tranquilidad y sabiduría nuestro camino.

A nuestros padres, por forjarnos como personas de bien, por su apoyo incondicional y que con su amor, dedicación y trabajo han permitido traernos hasta este punto.

De manera muy especial, a todos aquellos que nos acompañan desde el cielo, porque de una u otra forma contribuyeron a este gran logro.

Agradecimientos

Primeramente, queremos agradecerle a Dios, por darnos la vida, la salud, la oportunidad de estudiar y de poder lograr nuestras metas.

A nuestros padres por el apoyo e inigualable dedicación tiempo completo a forjarnos como personas con valores éticos.

A nuestros tutores que estuvieron siempre dispuestos a compartir sus conocimiento, tiempo y energía con nosotras y podernos orientar durante todo este proceso.

A la Universidad de la Costa por abrirnos las puertas y permitirnos formarnos como estudiantes integrales.

Resumen

En la presente investigación se planteó un tratamiento alternativo para la remoción de plomo y cadmio de soluciones acuosas por medio de un material adsorbente elaborado a partir de carbón mineral modificado impregnándolo con disulfuro de carbono e hidróxido de sodio. Se caracterizó químicamente el material utilizado, se evaluó el efecto del pH en la remoción, la cinética de adsorción (utilizando los modelos de Lagergren y Ho y McKay) e isothermas de Langmuir y Freundlich, con el fin de evaluar la capacidad de adsorción del carbón mineral modificado. Los resultados de la caracterización del carbón mostraron que es de tipo metalúrgico, por su alto contenido de material volátil y bajo contenido de azufre, así como de cenizas que lo hace ser efectivo para la combustión y generación de energía. Los ensayos para evaluar el efecto del pH en la adsorción determinaron que la mejor remoción de plomo y cadmio fue a pH 6, para ambos materiales, con porcentajes de adsorción de 99.75 % y 99.85% para plomo y cadmio con carbón modificado y 75% y 52.5 para plomo y cadmio con carbón sin modificar. Los estudios cinéticos indicaron que el proceso de adsorción alcanza el equilibrio en 100 minutos con 19.95 mg/g para plomo y 19.94 mg/g para cadmio, siguiendo el modelo cinético de pseudo segundo orden para ambos metales. El estudio de isothermas mostró que la adsorción de Plomo y Cadmio en el carbón modificado se ajusta mejor a una isoterma de tipo Freundlich. Además, se realizó una prueba de aplicación a escala laboratorio con agua residual industrial, donde se encontraron porcentajes de remoción de 99.11% y 92% de remoción de cadmio y plomo, respectivamente. Esta modificación muestra como resultado un aumento considerable en la adsorción de plomo y cadmio con respecto al carbón mineral, lo que indica que este adsorbente resulta favorable para la remoción de metales pesados.

Palabras claves: carbón, adsorción, plomo, cadmio, cinética, isothermas

Abstract

In the present investigation, an alternative treatment for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions by means of an adsorbent material made from modified mineral coal impregnated with carbon disulphide and sodium hydroxide was considered. The material used was chemically characterized, the effect of pH on removal, adsorption kinetics (using Lagergren and Ho and McKay models) and Langmuir and Freundlich isotherms were evaluated in order to evaluate the adsorption capacity of modified coal. The results of the characterization of the coal showed that it is of metallurgical type, for its high content of volatile material and low content of Sulphur, as well as of ashes that makes it effective for the combustion and generation of energy. Tests to evaluate the effect of pH on adsorption determined that the best removal of lead and cadmium was at pH 6, for both materials, with adsorption percentages of 99.75 % and 99.85% for lead and cadmium with modified carbon and 75% and 52.5 for lead and cadmium with unmodified carbon. Kinetic studies indicated that the adsorption process reaches equilibrium in 100 minutes with 19.95 mg/g for lead and 19.94 mg/g for cadmium, following the kinetic model of pseudo second order for both metals. The isothermal study showed that the adsorption of Lead and Cadmium in the modified carbon is better suited to a Freundlich isotherm. In addition, a laboratory scale application test was performed with industrial wastewater, where removal percentages of 99.11% and 92% of cadmium and lead, respectively, were found. This modification shows as a result a considerable increase in the adsorption of lead and cadmium with respect to coal, which indicates that this adsorbent is favorable for the removal of heavy metals.

Keywords: carbon, adsorption, lead, cadmium, kinetics, isothermall

Contenido

1. Introducción.....	11
2. Planteamiento del problema	14
3. Justificación	17
4. Objetivos	20
4.1. Objetivo General	20
4.2. Objetivos Específicos	20
5. Estado del arte.....	21
6. Marco teórico.....	26
6.1. Generalidades de los metales pesados	26
6.2. Plomo.....	28
6.3. Cadmio.....	30
6.4. Mecanismos para la remoción de metales pesados en aguas residuales	31
6.4.1. Intercambio iónico.	32
6.4.2. Nanofiltración.....	33
6.4.3. Ultrafiltración.	33
6.4.4. Ósmosis Inversa.....	33
6.5. Adsorción.....	34
6.6. Mecanismos de adsorción	35
6.6.1. Adsorción química e intercambio iónico.....	36
6.6.2. Adsorción física.	36
6.7. Adsorbentes.....	37
6.7.1. Carbón activado.	37
6.7.2. Gel de Sílice.	38
6.7.3. Alúmina activada.	38
6.7.4. Zeolita.	38
6.8. Reacción de xantación	38
6.9. Cinética de adsorción.....	39
6.9.1. Modelo Cinético de Pseudo primer orden.	39
6.9.2. Modelo Cinético de Pseudo segundo orden.	39
6.9.3. Modelo de Elovich.	40
6.9.4. Modelo de difusión intraparticular.....	40
6.10. Isotermas de adsorción.....	41
6.10.1. Isoterma de Langmuir.	41
6.10.2. Isoterma de Freundlich.....	42

7.	Marco legal	43
8.	Metodología.....	45
8.1.	Tipo de investigación.....	45
8.2.	Caracterización fisicoquímica del carbón	45
8.2.1.	Contenido de humedad según la norma ASTM 2867.	45
8.2.2.	Contenido de cenizas según la norma ASTM 2866.	46
8.2.3.	Contenido de material volátil según la norma ASTM 5832.	46
8.3.	Preparación de la resina	47
8.4.	Ensayos cinéticos y de adsorción	47
8.5.	Aplicación a escala laboratorio con agua residual.....	49
9.	Resultados.....	50
9.1.	Caracterización del carbón.....	50
9.2.	Efectos del pH en la adsorción del plomo y cadmio.....	51
9.3.	Isotermas de adsorción.....	52
9.3.1.	Modelo de isoterma de adsorción de Langmuir y de Freundlich.	53
9.4.	Cinética de adsorción.....	56
9.4.1.	Modelo cinético de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden.....	57
9.5.	Aplicación a escala laboratorio.	59
10.	Conclusiones	60
11.	Recomendaciones.....	61
	Referencias	62
	Anexos	73
	Anexo A. Registro fotográfico	73
	Anexo B. Datos experimentales del análisis próximo.....	74
	Anexo C. Datos experimentales ajustados al isoterma de Freundlich.....	75
	Anexo D. Datos experimentales ajustados al isoterma de Langmuir	76
	Anexo E. Datos experimentales para el cálculo de isotermas de adsorción	77
	Anexo F. Datos experimentales para el cálculo de la cinética de adsorción	78
	Anexo G. Datos experimentales ajustados al Modelo cinético de Pseudo primer orden	78
	Anexo H. Datos experimentales ajustados al modelo de cinética de Pseudo segundo orden.....	79
	Anexo I. Efectos del pH.	80

Lista de figuras y tablas

Figuras

Figura 1. Tratamiento de filtración por membrana	32
Figura 2. Etapas del proceso de adsorción.....	35
Figura 3. Mecanismo de adsorción por intercambio iónico.....	36
Figura 4. Efectos del pH en la adsorción de plomo.....	51
Figura 5. Efectos del pH en la adsorción de cadmio	51
Figura 6. Isotherma de adsorción de Cd	53
Figura 7. Isotherma de adsorción de Pb	53
Figura 8. Modelo de Langmuir Cd-C.....	54
Figura 12. Modelo de Freundlich Cd-C.....	54
Figura 9. Modelo de Langmuir Cd-CM.....	54
Figura 13. Modelo de Freundlich Cd-CM	54
Figura 10. Modelo de Langmuir Pb-C.....	54
Figura 14. Modelo de Freundlich Pb-C	54
Figura 11. Modelo de Langmuir Pb-CM	55
Figura 15. Modelo de Freundlich Pb-CM.....	55
Figura 16. Cinética de adsorción Pb.....	57
Figura 17. Cinética de adsorción de Cd.....	57
Figura 18. Modelo pseudo primer orden Cd-CM.....	57
Figura 20. Modelo pseudo segundo orden Cd-CM	57
Figura 19. Modelo pseudo primer orden Pb-CM	58
Figura 21. Modelo pseudo segundo orden Pb-CM	58
Figura 22. Porcentaje de remoción de Pb y Cd en agua residual.....	59

Tablas

Tabla 1. Fuente y origen de los metales pesados	27
Tabla 2. Marco legal en materia de agua residual y agua potable	44
Tabla 3. Análisis próximo.....	50
Tabla 4. Análisis elemental.....	50
Tabla 5. Parámetros de isothermas de adsorción	55
Tabla 6. Parámetros cinéticos	58

1. Introducción

Los metales pesados comprenden un grupo de elementos químicos en la serie de transición de la tabla periódica que tienen un peso atómico entre 63.55 y 200.59. Estos metales se clasifican en dos grandes grupos por la relación con los seres vivos. Los requeridos en pequeñas cantidades para el funcionamiento de sistemas enzimáticos, se reúnen en un grupo llamado oligoelementos y los metales pesados sin función biológica conocida que por su concentración pueden originar efectos tóxicos, tienen la propiedad de bioacumularse y ser persistentes en el ambiente y en los seres vivos, ya sea por el contacto o por ingesta (Insuasty, 2017). Estos metales pueden producirse naturalmente en la corteza terrestre, sin embargo, otros procesos antropogénicos como las actividades industriales, agrícolas, mineras, ganaderas y el tráfico vehicular (por emisiones de gases) son considerados como las principales fuentes de contaminación por metales pesados y estos tienden a bioacumularse y biomagnificarse en los seres vivos a través de la cadena trófica (Insuasty, 2017; Ali y Khan, 2019)

Entre este gran grupo de metales se encuentra el plomo que es frecuente en la litosfera y puede encontrarse en forma de sulfuro de plomo, carbonato de plomo y sulfato de plomo (Dávila, 2017). La concentración media del plomo en la tierra es de 1.6 gramos por cada 100 kg de suelo, gran parte se obtiene de reciclado de chatarras y de las escorias industriales como soldadura, metal, recubrimientos para cables, etc. (Egas, 2016). La contaminación ambiental por plomo puede estar enmarcada por actividades como la explotación minera, la metalurgia y el uso de pinturas, gasolina y aditivos, además de otras actividades cotidianas. (Paul, 2017; Ramírez et al., 2015)

Por otra parte, se encuentra el cadmio que es un metal relativamente raro en la litosfera, conocido como uno de los mayores agentes tóxicos en cuanto a contaminación ambiental e

industrial (Alcívar, 2018). Las principales fuentes de contaminación por cadmio son la metalurgia del hierro y el acero, la fabricación de fertilizantes fosfatados, la incineración de residuos de madera, carbón o plástico y la fábrica de baterías níquel-cadmio (Morales y Rojas, 2018; Alcívar, 2018).

La problemática de la contaminación del agua por estos metales pesados tiene su origen en la Revolución Industrial hace aproximadamente 200 años con un aumento de la población mundial (Torrijos y Guatibonza, 2018). Esta contaminación proviene de diferentes fuentes como el desgaste geológico, la actividad de explotación minera, el uso de metales y compuestos de metales para determinados procesos industriales y la lixiviación de metales pesados a partir de residuos domésticos. Entre los parámetros que influyen en la acumulación y biodisponibilidad de los metales en los ecosistemas acuáticos y en los sedimentos se encuentran; la temperatura, el potencial de oxidación-reducción, la composición o concentración de iones, el pH, cuya importancia radica a que muchos de los metales tienen mayor disponibilidad en los pH ácidos, facilitando así su respectiva adsorción y solubilidad. Otro de los factores que intervienen en estos procesos es la dureza del agua ya que cuando es elevada se reduce la toxicidad por formación de carbonatos insolubles y posterior adsorción de los metales al carbonato (Pejman et al., 2015; Lü et al., 2018)

Para la remoción de estos metales pesados de las aguas residuales se han utilizado diversos métodos convencionales tales como; precipitación, oxidación, reducción, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana. Sin embargo, estos métodos no son económicos ni eficaces cuando la concentración de los metales se encuentra en el intervalo de 1-100 mg L⁻¹ (Morales, 2013).

Por lo anterior, en algunos estudios se ha planteado el uso del carbón como alternativa para la remoción de metales pesados, tales como Karnib et al., (2014); Al-Khaldi et al., (2015) y Núñez

et al., (2015), teniendo en cuenta que su estructura natural tiene la capacidad para el intercambio de iones, y ésta a la vez se puede incrementar a través de la incorporación de grupos xantatos o la sulfonación tal como lo muestra Orjuela (2000) quien obtuvo intercambiadores catiónicos de acidez fuerte, a partir de la sulfonación de cuatro carbones colombianos.

Cabe destacar que el carbón es un mineral que presenta en su composición química radicales carboxílicos y fenólicos, los cuales lo hacen un sustrato ideal para la síntesis de xantatos por su alto contenido de grupos funcionales hidroxilo.

Por consiguiente, en el presente trabajo se presenta la preparación de un adsorbente a partir de la incorporación de grupos xantatos a la superficie del carbón, con el propósito de evaluar su factibilidad para adsorber Pb^{2+} Cd^{2+} de soluciones acuosas mediante estudios de adsorción, cinéticos y de pH óptimo.

2. Planteamiento del problema

Durante muchos años, la minería se ha caracterizado como una actividad económica dedicada a la extracción de aquellos minerales que se encuentran depositados en el suelo y subsuelo. Colombia posee una de las mayores riquezas mineras, tales como oro, carbón y esmeraldas, además de la presencia de metales como el plomo, cadmio, cobre, níquel y minerales no metálicos. Además de representar uno de los principales ingresos económicos del país, contribuye con la degradación de los ecosistemas ya que durante su ejecución se generan una serie de afectaciones al medio ambiente, bien sea por el vertimiento de residuos generados durante la explotación en fuentes hídricas o por la contaminación que generan los metales pesados al medio (Valois y Martínez, 2016).

Los metales son componentes naturales de la corteza terrestre en concentraciones que generalmente no perjudican las diferentes formas de vida. Algunos forman complejos solubles y son transportados y distribuidos a los ecosistemas hasta incorporarse en la cadena trófica. Además, pueden actuar también como agentes tóxicos, tanto para los seres humanos como para los ecosistemas (Londoño et al., 2016). Estos tienden a formar asociaciones con sustancias minerales tales como carbonatos, sulfatos, y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, por lo anterior tienden a acumularse en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares (Forstner y Wittmann, 2012; Dekov et al., 1998).

La presencia de metales en el ambiente se da ya sea de forma natural o introducida por el hombre, estos se movilizan en matrices de agua, suelo y aire y son persistentes, es decir, no pueden ser degradados, ni mediante procesos biológicos ni de forma antropogénica. Una vez que han entrado en los ecosistemas acuáticos, se transforman a través de procesos biogeoquímicos y

se distribuyen entre varias especies con distintas características fisicoquímicas (Reyes et al., 2016).

La contaminación por plomo y cadmio representa un problema severo, ya que se consideran metales pesados peligrosos en el medio ambiente y sus niveles más altos no solo son tóxicos para las plantas sino también para los seres humanos y animales y pueden causar problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer, alteraciones neurológicas e incluso la muerte (Denis, 2013; Asharaf et al., 2015; Rizwan et al., 2017).

Entre los impactos que ocasionan estos metales en los cuerpos de agua se encuentran el deterioro de la calidad, aumento de la materia orgánica, de la demanda química de oxígeno, de los sólidos, nutrientes y bacterias coliformes, ocasionando una eutrofización del agua (Zevallos, 2018).

En las plantas la contaminación por cadmio y plomo puede inhibir la actividad fotosintética, disminuir el crecimiento de sus tejidos la síntesis de enzimas y ocasionar estrés oxidativo (Rubio et al., 2017) ocasionado por la falta de agua y la baja disponibilidad de elementos nutricionales esenciales (Hernández et al., 2018). Finalmente, el plomo y el cadmio pueden ocasionar en los humanos grandes problemas como los son lesiones en la piel, músculos y huesos, daños en el sistema nervioso central, sistema cardiovascular, sistema respiratorio y sistema digestivo, trastornos en el comportamiento y cáncer (Zevallos, 2018).

Actualmente, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse al ritmo de producción de los desechos industriales, lo que ha provocado la transformación de las aguas de ríos, lagos y costas en depósitos de residuos

peligrosos en los que el equilibrio natural está severamente afectado y en muchos casos, totalmente roto (Salamanca, 2016).

La salubridad y la calidad del agua son fundamental para el desarrollo y el bienestar óptimo de los seres humanos, por tanto, se hace necesario proporcionar acceso al agua potable como herramienta eficaz para promover la salud y reducir la pobreza (Organización Mundial de la Salud, 2017).

Debido a la problemática anteriormente mencionada, en el presente trabajo se ha formulado la siguiente pregunta problema: ¿Es viable la remoción de cadmio y plomo en soluciones acuosas usando resinas basadas en carbón mineral?

3. Justificación

El uso de los metales pesados, incluido el plomo y el cadmio, constituye un aporte al desarrollo de la humanidad debido a que son utilizados en un gran número de actividades como la minería, las industrias de transformación tales como: la elaboración de insecticidas, de pinturas, de aleaciones, de tuberías de agua, de acabado de metales, de fertilizantes, de pesticidas y de contenedores de alimentos, fundiciones y metalurgia en general (Márquez, 2012).

El Instituto de Sanimetría y Evaluación Sanitaria ha estimado que, según datos de 2015, la exposición al plomo causó 494550 muertes y la pérdida de 9.3 millones de años de vida ajustados en función de la discapacidad (AVAD) debido a sus efectos a largo plazo en la salud. La mayor carga corresponde a los países de ingresos bajos y medianos. Asimismo, el Instituto estimó que la exposición al plomo fue responsable del 12.4% de la carga mundial de discapacidad del desarrollo intelectual idiopático, del 2.5% de la carga mundial de cardiopatía isquémica y del 2.4% de la carga mundial de accidentes cerebrovasculares.

Según la organización mundial de la salud (OMS), el plomo y el cadmio son metales tóxicos presentes de forma natural en la corteza terrestre, capaces de generar efectos negativos en los seres vivos y el medio ambiente, están incluidos en la lista de los diez productos químicos causantes de graves problemas de salud pública (OMS, 2018). La Agencia de Protección Ambiental (EPA), por sus siglas en idioma inglés, permite un nivel de plomo en agua potable de sólo 0.015 ppm y un nivel de cadmio de 0.005 mg/L (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 2016).

Al igual que la normativa internacional, la normativa nacional, representada en la Resolución 2115 de 2007 muestra que el límite permisible de plomo y cadmio en agua de consumo humano debe ser 0.1 ppm y 0.03 ppm respectivamente, y la Resolución 0631 el 2015, que rige en materia

de vertimientos de aguas residuales, establece que el límite permisible de estos metales en los vertimientos es de 0.5 mg/L de plomo y 0.1 mg/L de cadmio.

Actualmente, la contaminación por metales pesados en cuerpos de agua es un problema por resolver, debido a que sus concentraciones aumentan cada día más y persisten por largos periodos de tiempo, por lo que se les considera como agentes devastadores de los ecosistemas, ya que no solo comprometen el bienestar y el equilibrio de la fauna y la flora, también perturban la salud de los habitantes de los sectores aledaños. Se han presentado varias soluciones para minimizar su impacto mediante tecnologías tales como: la precipitación química, la oxidación, el intercambio iónico, entre otras. Sin embargo, muchas de ellas han resultado poco eficientes para remover y/o remediar metales especialmente a bajas concentraciones (Tovar, 2016). Teniendo en cuenta lo anterior, la bioadsorción surge como una tecnología emergente que consiste en la captación de diversos químicos a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico (Garzón y González, 2012).

Diferentes materiales han sido utilizados para la remoción de metales pesados en el agua, por ejemplo, el aserrín (Nuñez et al., 2015), la pimienta (Torres et al., 2013), la semilla de aguaje (Sun-Kou et al., 2014) y el alga *Undaria Pinnatifida sp.* (Mori et al., 2013), entre otros. Muchos de estos han sido modificados químicamente con el fin de aumentar la capacidad de adsorción mediante la adición de grupos de azufre para que tengan una alta afinidad con los metales pesados y baja afinidad con los metales ligeros (Torres et al., 2013). El grupo xantato resulta ser sobresaliente por la facilidad en su preparación con reactivos relativamente económicos y estabilidad de formación de complejos metálicos (Nuñez et al., 2015).

Por las ventajas que reporta la modificación mediante la adición de grupos de azufre al adsorbente y debido a la necesidad de mitigar los impactos ambientales ocasionados por las altas concentraciones de algunos metales pesados, en este caso en particular de plomo y cadmio, se

propone utilizar resinas basadas en carbón mineral modificado químicamente a partir de la incorporación de grupos xantados a la superficie del carbón. Esta técnica se plantea con el propósito de brindar una estrategia que más adelante pueda ser utilizada en la disminución de los niveles de plomo y cadmio en aguas residuales provenientes especialmente de los sectores industriales, mineros y agropecuarios. Asimismo, se busca contribuir con el desarrollo sostenible, ya que se está utilizando un material que en su conversión a bioadsorbente no requiere un proceso costoso ni contaminante, lo cual está acorde con el sexto objetivo de desarrollo sostenible que trata del agua y el saneamiento básico (CEPAL, 2018), propiciando un ambiente saludable y el bienestar de las personas que están en contacto con dichos metales mediante el tratamiento del agua residual con este material modificado.

4. Objetivos

4.1.Objetivo General

Evaluar la eficiencia de las resinas de carbón mineral en la remoción de plomo y cadmio presente en muestras de agua a escala laboratorio.

4.2.Objetivos Específicos

- Estimar las concentraciones de plomo y cadmio removidas por las resinas al variar su pH.
- Caracterizar fisicoquímicamente el carbón mineral.
- Determinar la cinética de adsorción de plomo y cadmio con la resina carbonácea.

5. Estado del arte

El aumento de la concentración de los metales pesados ha generado contaminación en los cuerpos de agua naturales, causando preocupación en la humanidad por lo que representa un gran nivel de peligrosidad para la salud de las personas y los animales, pues al no degradarse rápidamente en el medio ambiente pueden acumularse en los tejidos vivos causando enfermedades y trastornos (Rizwan et al., 2017).

Con el fin de buscar una solución a este problema se han implementado un gran número de métodos avanzados basados en las propiedades de adsorción en diferentes desechos, tales como residuos de biomasa, aserrín, residuos vegetales entre otros, los cuales son útiles para la remoción de metales pesados (Núñez et al., 2017). A continuación, se describen algunas investigaciones relacionadas con el uso de materiales adsorbentes en la remoción de metales pesados.

Entre los primeros estudios en hacer alusión al uso de resinas de intercambio para la remoción de metales pesados se destaca el realizado por Swason et al. (1973), quien preparó una resina de intercambio de almidón para eliminar el mercurio de las soluciones acuosas. Esta investigación identificó y estudió los parámetros que intervienen en la síntesis de xantatos insolubles basados en productos agropecuarios como el xantato de madera insoluble y su capacidad para eliminar los metales pesados de las aguas residuales. La carga máxima de mercurio removida con xantatos de madera fue 27.8 ± 0.39 mg/g.

Orjuela et al. (2000), obtuvieron intercambiadores catiónicos de acidez fuerte, a partir de la sulfonación de cuatro carbones colombianos. Además, realizó una caracterización de tales materiales y determinó el efecto del rango de los carbones de partida. Los materiales obtenidos mostraron capacidades de intercambio similares a las de resinas poliméricas.

Sciban et al., (2006) evaluaron la remoción de Cu^{2+} y Zn^{2+} de soluciones acuosas usando aserrín de álamo y abeto sin tratar y modificado con hidróxido de sodio y carbonato de sodio. Los estudios realizados mostraron que las capacidades de adsorción de materiales modificados fueron mayores que aquellas de los no tratados, de 2.5 a 5 veces para los iones de cobre y 15 veces para los iones de zinc.

Ghodbane y Oulaid en el 2008 propusieron la corteza del eucalipto como material para la eliminación del mercurio, estudiaron mediciones cinéticas, isothermas de adsorción y el pH de equilibrio. La capacidad máxima de adsorción fue de 3.11 mg g^{-1} a 20°C lo que demuestra que este material es eficaz ya que se remueve aproximadamente 96% del mercurio.

Liang et al., (2009) modificaron la cáscara de la naranja, para usarla como material adsorbente, introduciendo grupos de azufre tratados con disulfuro de carbono en un medio alcalino para la remoción de Pb^{+2} . La capacidad máxima de adsorción de la cáscara de naranja con respecto a este metal fue de 150% aproximadamente, adsorbiendo 204.50 mg g^{-1} de Pb^{+2} .

En el año 2011 se realizó una investigación utilizando carbones activados a partir del bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. La caña de azúcar y el zuro de maíz fueron carbonizados utilizando una temperatura de 400°C durante una hora. Seguidamente, estos materiales fueron activados con ácido fosfórico y modificados con ácido nítrico o peróxido de hidrógeno para su posterior calentamiento. La acidez de los carbones estuvo entre 1.36 y 2.12 meq/g, el pH entre 2.9 y 6.5, y las capacidades de intercambio iónico hasta 0.070 mg/g por absorción atómica. Estos dos carbones activados removieron más del 99% de plomo y cadmio en soluciones con una concentración de 15 ppm (Primera, 2011).

Otro material que ha sido utilizado como adsorbente de plomo es la cáscara de la pimienta, tal como lo indica Torres et al., (2013) en su investigación, logrando demostrar que la isoterma de

este absorbente se alcanza a los 120 minutos y a una temperatura de 25 °C a través del modelo cinético de pseudo segundo orden y que el porcentaje de adsorción de plomo fue del 98% a pH 4 y a 250 rpm.

Mori et al., (2013), realizaron un estudio cinético e isotérmico de la biosorción de zinc y cadmio para un sistema monometálico-bimetálico usando las hojas y los esporangios del alga *Undaria Pinnatifida sp.* Preliminarmente, para el estudio se tuvo en cuenta el tiempo de contacto, pH de la solución y tratamiento del biopolímero. El análisis de la cinética mostró que el comportamiento del sistema de adsorción responde al de pseudo segundo orden usando la ecuación de Lagergren. Las isothermas se obtuvieron con el modelo de Langmuir el cual presentó un mejor coeficiente de correlación cercano a la unidad en un tiempo de contacto de 60 minutos y se obtuvo una capacidad de adsorción de 44.91 mg/g para el zinc y 102.38 mg/g de cadmio.

La semilla de aguaje también ha sido utilizada en la preparación de carbón activado para la adsorción de metales pesados. Los resultados demuestran que dicha semilla removió concentraciones de plomo, cadmio y cromo con valores de 74.8, 26.5 y 18.8 mg/g, respectivamente. Adicionalmente, se logró observar que el plomo se adsorbe en mayor proporción que el cadmio, debido a su baja solubilidad y a su alto grado de acomplejamiento que se relaciona con la interacción del metal y los grupos funcionales del carbón utilizado (Sun-Kou et al., 2014).

Núñez et al., (2015) propusieron el aprovechamiento de residuos de la madera para la obtención de resinas de intercambio iónico con capacidad de adsorción de Pb^{2+} . Se modificaron los residuos con disulfuro de carbono e hidróxido de sodio, se realizaron pruebas de pH para ver su influencia con el proceso y se realizaron isothermas de adsorción para evaluar la capacidad del residuo sin tratar. Se obtuvo una remoción de 72 mg g⁻¹ de Pb^{2+} a pH 5, lo que equivale a un 98%.

Unagolla y Adikary (2015) investigaron las características de adsorción del quitosano, sintetizado a partir de camarones disponibles localmente "*Penaeus monodon*", como material adsorbente alternativo de plomo y cadmio. Realizaron estudios cinéticos por lotes para cambiar el pH inicial, la concentración inicial de los metales, el tamaño de partícula y el grado de desacetilación (DD) del quitosano. El resultado mostró que la capacidad de adsorción depende del pH y el grado de desacetilación, observando que la capacidad de adsorción aumenta a pH alto y DD alto. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de isothermas de Freundlich, es decir, es un proceso heterogéneo. Por otra parte, los estudios cinéticos dieron como resultado que el proceso se ajusta mejor al modelo de pseudo segundo orden, por lo tanto, la adsorción de cadmio y plomo fue controlada por la reacción de adsorción y no por transferencia de masa. Dicho lo anterior, el quitosano es un buen adsorbente para eliminar los metales pesados de las aguas residuales.

Las cáscaras del cacao y el bagazo de la caña también han sido utilizadas en la remoción de metales pesados, tal como lo reporta Bermejo et al., 2016, quienes diseñaron unas columnas de lecho fijo utilizando dichos materiales como bioadsorbentes. Los resultados indicaron que en los diferentes ensayos ambos materiales removieron aproximadamente el 90% de las concentraciones iniciales de cadmio y plomo.

Lavecchia et al. (2016) investigaron el potencial de los granos de café gastados para la eliminación de plomo en agua contaminada. Los experimentos fueron realizados por lotes bajo una temperatura de 25 °C en granos de café sin tratar. Los resultados reportaron que el equilibrio de adsorción de plomo es descrito por la ecuación de Langmuir, con una capacidad máxima de adsorción de 2.46 mg/g. En general el estudio muestra que los granos de café son un buen adsorbente para la eliminación de plomo.

Colpas et al., (2017) estudiaron la adsorción de plomo en soluciones acuosas de carbón modificado con CS₂ y NaOH. Se realizaron pruebas de acidez, cinética e isothermas de adsorción. En esta investigación se obtuvo un porcentaje alto (98%) de remoción a un pH de 5. Los estudios cinéticos indican que el proceso de adsorción puede alcanzar el equilibrio en 120 minutos, siguiendo una cinética de pseudo-segundo orden. El estudio de las isothermas muestra que la adsorción con carbón se ajusta mejor a una isoterma de tipo Langmuir y cuando se somete a modificación se ajusta a una isoterma de tipo Freundlich. El carbón xantado presenta un gran potencial como adsorbente eficiente y útil para la adsorción de plomo, pues su capacidad de adsorción fue de 60 mg/g que representa un porcentaje de remoción de 98%.

Li et al. (2018) propusieron un nuevo biocarbón producido a partir de residuos de vinagre, preparado a 700 °C, para remediar el agua y el suelo contaminado con cadmio. Realizaron experimentos de adsorción en solución acuosa e incubación del suelo. En el experimento de adsorción de solución acuosa el proceso se ajustó mejor con los modelos de isoterma cinética de Freundlich de pseudo-segundo orden, obteniendo parámetros óptimos de pH 5 o superior, una dosis de adsorbente de 12 g.L⁻¹, una concentración inicial de cadmio de 10 mg/L y un tiempo de equilibrio de 15 minutos a 25 °C. El experimento de incubación del suelo mostró que a niveles de contaminación de Cd de 1.0 o 2.5 mg. kg⁻¹, una tasa de aplicación de bioadsorbente del 10% fue más efectiva. A 0,5 mg Cd kg⁻¹suelo, una tasa de aplicación de adsorbente del 5% fue más eficiente en la transformación de las fracciones de Cd extraíbles con ácido y fácilmente reducibles en Cd oxidable y residual. Lo anterior muestra que los residuos de vinagre podrían ser un material alternativo derivado de la biomasa para la remediación de Cd en agua y suelos.

6. Marco teórico

6.1. Generalidades de los metales pesados

Los metales pesados se definen como aquellos elementos que tienen propiedades metálicas como densidad, ductibilidad, maleabilidad, conductividad, punto de fusión alto, dureza, estabilidad como catión y especificidad (Rainbow y Furness, 2018). Bajo esta denominación se incluyen 65 elementos de la tabla periódica que tienen un número atómico mayor a 20 y una densidad relativa mayor o igual a 5g/cm^3 en su forma elemental (Beltrán et al. 2015).

Los metales pesados presentan diferentes características fisicoquímicas y biológicas que al reaccionar como iones libres o participando en reacciones redox que algunas veces suelen ser potencialmente tóxicas en los organismos (Marrero et al., 2010). Además, son considerados como sustancias que no pueden ser degradadas biológica ni químicamente, solo se modifica su estado de oxidación, convirtiéndolo en una sustancia más simple para su posible remoción o eliminación (Beltrán et al. 2015).

Estos metales son emitidos por diferentes fuentes naturales y antropogénicas, las primeras pueden ser evidenciadas en eventos tales como incendios forestales y erupciones de volcánicas, y las segundas son emitidas por actividades industriales, mineras, agropecuarias, artesanales y domésticas. De esta manera se han ido acumulando en las capas terrestres durante su formación (Rodríguez, 2017). En los últimos años, se ha presentado un aumento de estos metales, lo cual hacen que las concentraciones sean más elevadas gracias a las actividades antropogénicas, (Martín et al., 2015; Hatje, Bruland y Flegal, 2016). En la tabla 1 se presentan los diferentes orígenes de algunos metales pesados.

Tabla 1.

Fuente y origen de los metales pesados

Metal pesado	Fuente/Origen
Cromo	Industria de electroplatino, lodos, residuos solidos
Cadmio	Actividades antropogénicas, fundición y refinación de metales, quema de combustibles fósiles.
Mercurio	Erupciones volcánicas, incendios forestales, emisiones industriales por quema de madera, carbón y turba
Cobre	Industria de electroplata, minería y fundición
Plomo	Minería y fundición, quema de gasolina, residuos municipales, industrias y pinturas
Selenio	Minería de carbón, refinación de aceites, combustión de combustibles fósiles, industria manufacturera de vidrio y síntesis química
Zinc	Industria de electroplata, minería, fundición y biosólidos

Fuente: Beltrán et al. (2015). Modificado por los autores

Según Beltrán et al. 2015 Los metales pesados se pueden clasificar en tres grandes grupos de acuerdo con sus funciones y efectos biológicos.

1. Metales esenciales: tienen funciones biológicas conocidas y se requieren en cantidades trazas como nutrientes para la vida de los organismos. En este grupo se encuentran metales como Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn.
2. Metales no esenciales: ejercen un efecto nocivo aún en bajas concentraciones. Dentro de este grupo se encuentran los metales Ag, Cd, Cr, Sn, Au, Hg, Ti, Pb, Al y algunos metaloides.

En las plantas algunos de los metales pesados son esenciales como el cobre y el zinc, pero otros como cadmio, plomo, cromo, níquel y mercurio son suficientemente tóxicos dependiendo

de su concentración. En las plantas la acumulación se puede dar en los tallos, hojas y frutos, causando problemas fisiológicos como la baja actividad nitrogenásica y fosfatásica, disminución de la respiración mitocondrial, daños en los cloroplastos, cierre de las estomas, baja transpiración y fotosíntesis, entre otros (Malar et al., 2016)

Por otra parte, debido a la alta toxicidad de estos metales, el impacto causado a la salud humana resulta alarmante. El daño causado en los órganos vitales depende del tipo de metal o metaloide a los cuales se está expuesto (Reyes et al. 2016). Estos metales son ingeridos en mayor proporción mediante consumo de agua, alimentos y por inhalación (Reyes et al. 2016). En el cuerpo humano estos metales en elevadas concentraciones pueden ocasionar daños en la salud. Por ejemplo, en los niños, pueden alcanzar órganos importantes como: el cerebro, el hígado, los riñones, causando enfermedades como el trastorno de Wilson, cáncer de hígado, irritación intestinal, daño renal, daño hepático y signos neurológicos (Rubio et al., 2017) y en menor proporción, náuseas, vómitos, diarrea grave y hemorragia. Como cualquier otra sustancia toxica los efectos en la salud humana van a depender de la dosis, la duración y el tipo de exposición. (Bermejo, 2016).

6.2.Plomo

El plomo es un metal gris, blando y maleable con numero atómico 82, peso atómico 207, que puede ser obtenido por fundición o por refinamiento de materiales inorgánicos procedentes de minas, y secundariamente puede ser obtenido por el reciclado de materiales de desechos que contienen plomo (Irawanto, 2018). En su forma natural, el plomo está presente en la corteza terrestre (Núñez et al. 2015) y por años se ha venido utilizando en la industria para diversos fines. Su ductilidad, alta densidad y poca reactividad química, así como su fácil extracción, relativa

abundancia y bajo costo lo hicieron materia prima, por ende, tiene una amplia distribución en el medio ambiente (Irawanto, 2018)

En la industria, se encuentra en forma de óxidos y tetraetilo de plomo, forma aleaciones con estaño, cobre, arsénico, bismuto, cadmio y sodio. Suele utilizarse como aditivo antidetonante en la gasolina, baterías, monitores de computadoras, pantallas de televisión, latas de conserva, joyería, grifería, cerámicas, soldaduras, municiones, plumadas, armamento, insecticidas, tintes para el cabello, aceites y cosmetología (Londoño et al. 2016).

Este metal no cumple ninguna función biológica en los organismos vivos, sin embargo, es conocido como un contaminante de grandes efectos en la salud humana y el medio. La Organización Mundial de la Salud (OMS) lo define como un metal tóxico y que su uso extensivo ha causado una extensa contaminación ambiental y problemas de salud en muchas partes del mundo. El plomo se acumula y afecta a todos los sistemas del cuerpo, principalmente el nervioso, hematológico, gastrointestinal, cardiovascular y renal. Este metal puede ser absorbido por ingestión accidental de agua o alimentos que contengan niveles de plomo, por inhalación de partículas de dicho contaminante y a través de la piel (Reyes et al. 2016).

Los niños son el grupo más vulnerable frente a la exposición por niveles de plomo, en ellos puede generar irritabilidad, vómitos, perdido de apetito, mareo, letargo, ataxia, disminución de la consciencia provocando coma y muerte (Tavakoly et al., 2011).

En los animales se ha evidenciado efectos tóxicos en las células sexuales e incrementa la concentración de plomo en sangre materna, reduce la duración de la gestación y de peso al nacimiento de las crías (Londoño et al. 2016). Las probabilidades de que se produzcan

enfermedades tales como: disminución del crecimiento, disfunción renal, arteriosclerosis, y enfermedad cardiovascular, dependen de la dosis y el tiempo de exposición (Gamero, 2018).

6.3. Cadmio

El cadmio (Cd) pertenece a los elementos de transición del grupo IIB de la tabla periódica. Se encuentra de manera natural en el aire, agua, suelo y alimentos. Es un metal suave y blanco. Entre sus características se encuentra que es maleable, dúctil y flexible con gran resistencia a la corrosión, maneja un punto de ebullición bajo y su excelente conducción eléctrica (Sánchez, 2016). Este elemento es un elemento poco abundante en la corteza terrestre y puede ser tóxico a bajas concentraciones causando efectos negativos a los organismos.

La contaminación ambiental por cadmio ha tenido un incremento significativo durante las últimas décadas como resultado del aumento de la actividad industrial, que ha venido afectando de forma progresiva a los diferentes ecosistemas (Khan et al, 2017). Entre los factores antropogénicos que contribuyen a la contaminación por cadmio se encuentran las pantallas de televisión, láseres, baterías, pigmentos de pintura, cosméticos y en acero galvanizado, soldaduras, redes eléctricas e interruptores (Márquez, 2017).

En los humanos, la principal vía de exposición al cadmio es la ingesta del humo del cigarro, de alimentos contaminados ya sea por consumo de animales o verduras, así como del agua y aire contaminados con el metal (Alcívar, 2018). Este metal puede ocasionar efectos nocivos para la salud, a nivel gastrointestinal, respiratorio, cardíaco, neurológico, renal y óseo (Álvarez et al. 2018). El daño renal es el principal efecto de la exposición al cadmio, asociado con un deterioro del metabolismo del calcio y la vitamina D seguido por la consiguiente pérdida de masa ósea, que puede progresar a osteoporosis en humanos (Moscoso, 2018).

En adultos mayores, éste contaminante contribuye al deterioro de la función cognitiva, alteraciones en la fisiología, estructuras moleculares y en el comportamiento, (Peng et al. 2017). La ingesta elevada de cadmio puede provocar trastornos en el metabolismo del calcio y la formación de cálculos renales, ablandamiento de los huesos, osteoporosis y neumonitis aguda con edema pulmonar, que puede ser letal. A largo plazo, el alto nivel de exposición al cadmio se asocia con cambios pulmonares, que se caracterizan principalmente por enfermedades respiratorias crónicas (WHO, 2010).

Al igual que en los humanos, el cadmio tiene efectos tóxicos en los animales ocasionado principalmente problemas fisiológicos y a nivel interno en órganos importantes tales como: riñones, hígado y cerebro produciendo peroxidación lipídica, disminución en el glutatión y en las actividades de anti-oxidasas del riñón (Calao, y Marrugo, 2015).

6.4.Mecanismos para la remoción de metales pesados en aguas residuales

Habitualmente se emplean tratamientos terciarios para la remoción de los metales pesados en aguas residuales de origen industrial. Dentro de estas técnicas se encuentran: el intercambio iónico, micro/nano/ultrafiltración, filtración por membrana, ósmosis inversa y la adsorción.

Los procesos de filtración por membranas utilizan una presión para la eliminación de contaminantes y participan tecnologías de varias membranas ensambladas que permiten la remoción de estos dependiendo su dimensión. El primer proceso que atraviesa la muestra es un filtro de arena donde se quedan impregnados los contaminantes de un tamaño de 10 micras en la membrana, luego pasa al ciclo de microfiltración donde se separan los contaminantes que tienen un tamaño mayor a 0.01 micra y los que son mayores a este pasan a el siguiente tratamiento que es la ultrafiltración y la nanofiltración, para finalmente llegar a la ósmosis inversa donde se

separan los contaminantes más pequeños y difíciles de eliminar (Aquatreatment, 2017). A continuación, se ilustra el tratamiento de filtración por membrana, los procesos que intervienen y se presenta un breve resumen de las demás técnicas utilizadas para la separación de metales pesados en aguas residuales.

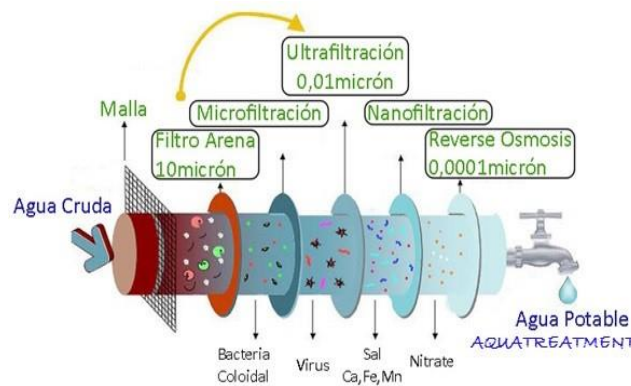


Figura 1. Tratamiento de filtración por membrana

Fuente: <https://www.aquatreatment.co/filtracion-por-membrana/>

6.4.1. Intercambio iónico.

Es el proceso en el que los iones se transfieren a una matriz sólida y a su vez libera iones de un diferente tipo, pero con igual carga. Con este proceso se puede recuperar el valor del metal, se producen menos lodos y tiene una eficiencia de 60 a 90% (Rubio et al., 2015). Puede ser aplicado en matrices sólido-gas y sólido-líquido y pueden ser agrupados en los procesos de sorción para los tratamientos de aguas residuales. También funcionan para la eliminación de colorantes y tratamiento de agua potable en el área de ablandamiento, eliminando grandes contaminantes a cambio de sodio (Mendoza, 2018).

En el intercambio iónico, los cationes se remueven primero y luego los aniones para formar agua sin dejar residuo y sin afectar el pH para la eliminación de sólidos disueltos (Calderón et al., 2018).

Esta técnica funciona como el intercambio reversible de iones sin que ocurra un cambio sustancial sobre la estructura del sólido. Se caracterizan por estar formados por ion macromolecular que en el intercambio queda fijo y un ion pequeño móvil que puede ser intercambiado en el proceso (Nuñez et al., 2015).

6.4.2. Nanofiltración.

Es una técnica de separación de membranas activadas que utiliza presión, en la cual se utilizan membranas con poros de un tamaño menor a 1 mm y una presión con un rango de 10-50 bar (Muñi et al., 2005; Rubio et al., 2015). Las membranas usadas en este proceso deben tener alta permeabilidad, selectividad de contaminantes y una mayor adherencia de microorganismos en la superficie (Noriega et al., 2012).

Con este método se pueden eliminar pesticidas, herbicidas, iones divalentes y detergentes, con un porcentaje de remoción de 95% (Mesa et al., 2018).

6.4.3. Ultrafiltración.

La ultrafiltración es un mecanismo de separación donde el agua atraviesa por un sistema de membranas conducido por una presión, se comporta como un método de exclusión por tamaño, donde se remueven partículas, coloides y especies solubles de gran peso molecular (Castro, 2016). Este proceso es utilizado en la producción de leche, suero y zumo de frutas, filtración de pintura automotriz, separación de agua y aceite, purificación de productos farmacéuticos, producción de agua potable y reutilización de aguas residuales terciarias (Pérez, 2017).

6.4.4. Ósmosis Inversa.

Este mecanismo es un proceso de permeación a través de membranas, usado para la separación por cribado o por separación de difusión controlada. Este tiene la capacidad de seleccionar contaminantes de 0.0001 mm, lo que representa una mayor precisión (Rubio et al., 2015). El

proceso de ósmosis inversa usa membranas para separar y eliminar sólidos, sustancias orgánicas, virus y bacterias del agua (Bautista e Ivanova, 2018).

La ósmosis inversa implica el paso de agua a través de una membrana de permeabilidad selectiva mediante una presión aplicada en lado de mayor concentración del contaminante. Además de ser usado en el tratamiento de agua residual, ha sido usado en la industria alimentaria y la industria farmacéutica (Benavides y Muvdi, 2014).

6.5.Adsorción

En cuanto al tratamiento de aguas residuales la adsorción es un proceso mediante el cual determinados solutos se eliminan del agua mediante una transferencia a la superficie de un sólido. El elemento que experimenta la adsorción sobre un área se considera adsorbato y el sólido en el que se adsorbe el elemento se llama adsorbente. Los adsorbentes comercialmente disponibles para tratar el agua incluyen el carbón activado, adsorbentes poliméricos sintéticos, alúmina activada, zeolitas y el hidróxido férrico granular (Howe et al., 2016).

Este proceso resulta de dos fuerzas, una de atracción hacia la superficie del sólido y la otra de repulsión, al iniciarse, la atracción es mayor ya que toda la superficie se encuentra disponible, a medida que se vaya dando la adsorción, queda menos superficie sólida libre y decrece la velocidad de adsorción mientras aumenta la velocidad de desorción hasta alcanzar el equilibrio (cuando ambas velocidades son iguales) (Paredes, 2011).

El proceso de adsorción es una tecnología efectiva y de bajo costo si se utiliza el adsorbente adecuado, además de ser la técnica más utilizada y eficaz para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos tóxicos, ya sean orgánicos o inorgánicos son una alternativa para la eliminación de los iones metálicos debido a sus propiedades adsorbentes (De los Santos et al. 2018).

La adsorción está dada por tres etapas fundamentales como lo muestra la figura 2.

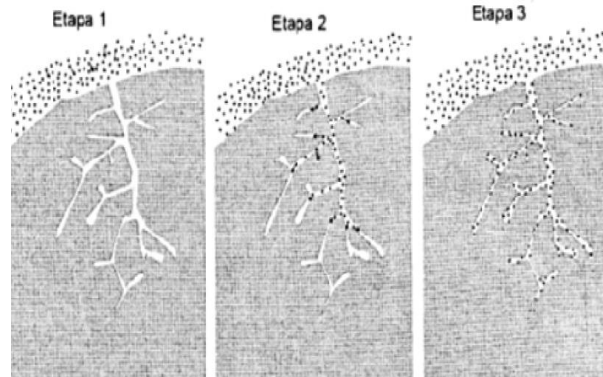


Figura 2. Etapas del proceso de adsorción

Fuente: Paredes, 2011

En la primera etapa el adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido rompiendo la resistencia de la capa acumulada alrededor del adsorbente. En la segunda etapa ya se encuentra la superficie externa expuesta, lo que hace que el adsorbato migre a través de la red porosa del sólido. Y en la tercera etapa, el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente (Paredes, 2011).

6.6.Mecanismos de adsorción

La adsorción puede ser definida como un proceso mediante el cual se concentra una sustancia sobre la superficie de otra fase sólida o líquida donde la sustancia que se concentra en la superficie recibe el nombre de adsorbato y la fase que la retiene es llamada adsorbente (García et al., 2012). En este proceso intervienen parámetros como la ocurrencia, la velocidad del proceso, el tipo de enlace, el calor y el tipo de reacción. La adsorción se produce por la acción de las fuerzas activas que existen en la superficie del sólido, que provocan la aparición de una fuerza atractiva neta, normal a la superficie de este. En función de la naturaleza de estas fuerzas, la adsorción se puede clasificar en dos tipos generales; adsorción química y adsorción física (Howe et al. 2016).

6.6.1. Adsorción química e intercambio iónico.

La adsorción química ocurre cuando el adsorbato reacciona con la superficie para formar un enlace covalente o iónico. Durante este tipo de adsorción, la atracción entre los dos elementos se acerca a la de un enlace covalente con una longitud menor y una energía superior a la del enlace (Howe et al. 2016).

Por otro lado, en el intercambio iónico los grupos de superficie cargada contienen un ion de la misma carga que se intercambia por el ion que se va a eliminar, y ambos son atraídos hacia la carga contraria, esto de acuerdo con la ley de coulomb (Howe et al. 2016).

Los procesos de intercambio iónico aumentan la capacidad para remover los metales pesados. En este proceso dos átomos de azufre con carga negativa participan en la captura de un ion divalente, mientras que la formación del complejo se produce entre cuatro átomos de azufre y un ion divalente.

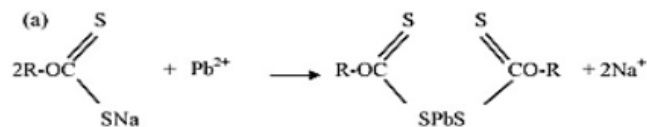


Figura 3. Mecanismo de adsorción por intercambio iónico.

Fuente: Núñez et al. 2015.

6.6.2. Adsorción física.

Este tipo de adsorción se experimenta cuando las fuerzas de atracción están conformadas solo por fuerzas físicas donde se incluyen enlaces covalentes con la superficie y la atracción electrónica coulúmbica de cargas diferentes. A diferencia de la adsorción química, esta es menos específica y tiene fuerzas y energía de enlaces más débiles, además que opera sobre distancias más largas y es reversible (Howe et al. 2016).

6.7.Adsorbentes

Un buen adsorbente está caracterizado por su alta porosidad, superficie de contacto y los sitios de adsorción. Para el control de la contaminación, la mayoría de estos adsorbentes tienen una porosidad alta, lo que aumenta el área superficial y por ende la velocidad de adsorción (Valladares et al., 2017). A continuación, se describen algunos de los adsorbentes.

6.7.1. Carbón activado.

El carbón es una sustancia de amplio uso en la industria gracias a su excelente capacidad de adsorción y poder calorífico. Se caracteriza por la variedad de grupos funcionales y la distribución de sus poros que le permite atrapar gran variedad de moléculas de contaminantes (García y González 2013). La obtención de carbones activados a partir de material lignocelulósico actualmente es ampliamente usada debido a su bajo costo y a la abundancia de este tipo de materiales en el medio (Carriazo et al. 2010).

La utilización del carbón para la adsorción de metales pesados se basa en la acidez de la superficie y la funcionalidad especial de la superficie, en donde los mecanismos de eliminación pueden comprender el intercambio de iones, interacción y la coordinación de grupos funcionales. No obstante, la utilización de biomásas residuales para su preparación genera una disminución en el costo de preparación, al ser residuos agroindustriales con nulo o poco valor. Estas biomásas están compuestas por celulosa, hemicelulosa y lignina que son compuestos químicos con grupos funcionales que garantizan la adsorción de metales, su composición varía dependiendo del origen del material (Tejeda et al. 2014).

La celulosa tiene baja capacidad de adsorción de metales pesados, sin embargo, cuando se modifica químicamente, sus propiedades de adsorción incrementan. Una de estas modificaciones consiste en la incorporación de grupos quelantes o funcionales en el esqueleto de la celulosa,

obteniendo de esta manera una gran capacidad bioadsorbente. Por otro lado, la lignina es un biopolímero que se encuentra abundantemente en las plantas vasculares y al igual que la celulosa se produce a partir de la fotosíntesis (Núñez et al. 2015). La hemicelulosa funciona como almacén de sustancias de reserva y realiza funciones reguladoras, estructurales y de control de expansión celular, además sirve como interfase entre la celulosa y la lignina a través de puentes de hidrogeno (Rivas, 2014).

6.7.2. Gel de Sílice.

Este adsorbente es una forma porosa del óxido de silicio, utilizada principalmente para deshidratar gases líquidos y para fraccionar los hidrocarburos. Este puede reutilizarse ya que al someterla a calentamiento bajo condiciones establecidas libera la humedad adsorbida, lo que hace que se regenere (Orta, 2015; Saenz, 2007).

6.7.3. Alúmina activada.

La alúmina activada es una forma del óxido de aluminio que tiene una forma granular y es altamente porosa, es usada para secar gases y líquidos. Una vez saturada con contaminante, esta se puede regenerar haciendo pasar soda caustica a través de ella (Salamanca, 2016; Saenz, 2007).

6.7.4. Zeolita.

La zeolita es una arcilla que posee una estructura tridimensional, tiene la habilidad de retener y liberar agua e intercambiar diferentes iones sin que se modifique su estructura atómica, adsorbe cationes como Ca^+ , Mg^{++} , K^+ y NH_4 . Esta es usada para secado y para la separación de mezclas (Rahman et al., 2018)

6.8.Reacción de xantación

Los xantatos son compuestos orgánicos que se obtienen por reacción de carbono y un alcohol, se caracterizan por su olor a azufre y son utilizados en muchas industrias, principalmente en la

industria minera como colector de minerales sulfurados. Este grupo de compuestos es soluble en agua y se recomienda solo usarlo en soluciones básicas y no muy ácidas (Guerrero, 2010).

6.9. Cinética de adsorción

La adsorción no es una variable independiente en el tiempo, por lo que se hace necesario hablar un poco sobre la velocidad de adsorción. La propiedad que describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y relaciona el tiempo en el que se alcanza el equilibrio es la cinética de adsorción (Murillo et al. 2011).

Dentro de las propiedades más importantes de los adsorbentes se encuentra la rapidez con que los iones son eliminados del agua, esta resulta beneficiosa para la aplicación de modelos de adsorción. Existen una variedad de modelos matemáticos para representar la cinética de adsorción. Algunos de estos modelos son: Modelo de Pseudo-primer orden, Modelo de Pseudo-Segundo orden, Modelo de Elovich y el Modelo de Difusión intraparticular. A continuación, se hace una descripción de estos modelos (García, 2014; Núñez et al., 2015).

6.9.1. Modelo Cinético de Pseudo primer orden.

Este modelo cinético es implementado para predecir la cinética de adsorción y fue propuesto por Lagergren y está descrito por la siguiente ecuación (Silgado et al., 2014):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (1)$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción expresada en mg.g^{-1} en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente, y K_1 es una constante de velocidad de este modelo, expresada en min^{-1}

6.9.2. Modelo Cinético de Pseudo segundo orden.

A este modelo se le atribuye el proceso que envuelve un mecanismo de quimio adsorción y está dado por la siguiente ecuación (Silgado et al., 2014)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Donde q_e y q_t están definidos en el modelo anterior y K_2 representa la constante de velocidad del modelo de pseudo orden expresada en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Además, este modelo también supone que la velocidad de adsorción inicial h_o expresada en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ es proporcional al cuadrado del número de sitios restantes de superficie libre y es definida por la siguiente ecuación:

$$h_o = K_2 q_e^2 \quad (3)$$

Donde q_e y K_2 son la capacidad de adsorción expresada en mg/g y la constante de velocidad de pseudo segundo orden en $\text{g/mg} \cdot \text{min}$.

6.9.3. Modelo de Elovich.

Según lo expresado por García, 2014, este método se utiliza para determinar en la adsorción química de los gases sobre los sólidos. Además, es utilizado en la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas para describir la cinética de adsorción. La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta' q_t) \quad (4)$$

Donde α es la velocidad inicial de adsorción expresada en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ y β es la constante de desorción, que se relaciona con el número de centros activos de adsorción disponible, expresada en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$.

6.9.4. Modelo de difusión intraparticular.

Según García, 2014 este modelo fue desarrollado por Weber y Morris y puede ser utilizado como la primera aproximación para describir el proceso de adsorción en carbones activados. La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + B \quad (5)$$

Donde k_p es la constante de velocidad de difusión intraparticular, expresada en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$, y B es la constante que da una idea sobre el espesor de la película líquida que rodea al adsorbente, expresada en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

6.10. Isotermas de adsorción

La capacidad máxima de adsorción de un contaminante por medio de un adsorbente se puede determinar a través su isoterma de adsorción. La cantidad adsorbida se calcula a distintas presiones, pero a una misma temperatura. Los modelos que mejor describen este tipo de sistema son las isotermas de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir considera la adsorción del adsorbato sobre una superficie de adsorbente homogénea, la cual forma una monocapa donde cada sitio de adsorción puede adherir una sola molécula de adsorbato, y tienen la misma energía de adsorción. La isoterma de Freundlich considera una superficie heterogénea y se utiliza a concentraciones bajas (Silgado et al., 2014).

6.10.1. Isoterma de Langmuir.

Este modelo de isotermas normalmente se utiliza para la quimisorción y para la fisisorción a concentraciones bajas y temperaturas moderadamente bajas y viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

Donde:

La cantidad de material adsorbido por una cantidad específica de adsorbente (mg/g) viene dada por q_e , C_e es la concentración de equilibrio (mg/L), q_m es la cantidad de metal o

contaminante necesario para formar una monocapa en la superficie (mg/g) y b es la constante de Langmuir (L/mg).

6.10.2. Isoterma de Freundlich.

Este isoterma considera una superficie heterogénea y es utilizado a concentraciones bajas.

Representado por la siguiente ecuación:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Donde:

La cantidad de material adsorbido por una cantidad específica de adsorbente (mg/g) viene dada por q_e , C_e es la concentración de equilibrio (mg/L) en la fase líquida, K_F es la constante de Freundlich ($\text{mg}^{1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) y n es el factor de heterogeneidad que depende de la sustancia a utilizar.

7. Marco legal

En materia de aguas residuales y de agua potable existen normas que rigen este tema tanto internacional como nacionalmente.

En cuanto a normativa internacional se tiene a la Agencia de Protección Ambiental (EPA), que en su documento expedido en el año 2016 expresa que se permite un nivel de plomo en agua potable de sólo 0.015 ppm. Además, Admite un nivel de cadmio de 0.005 mg/L (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 2016).

En el 2018, la Organización mundial de la salud estableció en su guía para la calidad del agua de consumo humano un límite máximo permisible de 10 µg/L para plomo y de 3 µg/L para cadmio (OMS, 2018).

Por otro lado, se debe tener en cuenta la normativa nacional, dentro de las que se encuentran la Resolución 2115 de 2007, que señala las características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano, muestra que el límite permisible de plomo y cadmio para agua apta para el consumo humano debe ser 0.1 ppm y 0.03ppm respectivamente (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible [MADS], 2007). Por otra parte, la Resolución 0631 de 2015, por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público, se consigna que el límite permisible de estos metales en los vertimientos es de 0.1 mg/L de cadmio y 0.5 mg/L de plomo (MADS, 2015).

A continuación, en la tabla 2 se resumen la información descrita anteriormente.

Tabla 2.

Marco legal en materia de agua residual y agua potable

Metal pesado	Límite permisible			
	OMS	EPA	MADS	
			Resolución 0631 de 2015	Resolución 2115 de 2007
Cadmio	3 µg/L	0.015 ppm	0.1 mg/L	0.03 ppm
Plomo	10 µg/L	0.005 ppm	0.5 mg/L	0.1 ppm

Fuente: Autores.

8. Metodología

8.1. Tipo de investigación

Se considera que la actual investigación es de tipo experimental, teniendo en cuenta que estas investigaciones son usadas para establecer los posibles efectos de una causa manipulada y el comportamiento resultante se compara con los comportamientos del estímulo experimental, es decir, este tipo de investigación emplea un grupo de control para comparar los resultados con el grupo experimental, ambos grupos son iguales, excepto que uno recibe tratamiento (Baptista, Fernández y Hernández, 2014; Arias, 2012; Daen, 2011).

Para efectos del presente proyecto y basados en el diseño experimental, se tomó un grupo control al cual no se le modificó sus propiedades (carbón sin modificar, C) y un grupo experimental (carbón modificado, CM). Esto con el fin de evaluar la eficiencia de las resinas de carbón mineral en la remoción de plomo y cadmio en soluciones acuosas. Para lo anterior se realizaron estudios de adsorción, cinéticos y de pH óptimo.

8.2. Caracterización fisicoquímica del carbón

El contenido de humedad, materia volátil y cenizas se determinó de acuerdo con la metodología establecida en la norma ASTM D 3173-75. Estos análisis se realizaron por triplicado con el fin de obtener un valor promedio.

Cabe resaltar que para este análisis se utilizó un crisol de 30 mL previamente tarado y pesado por triplicado para cada uno de los ensayos. A continuación, se presentan los procedimientos realizados.

8.2.1. Contenido de humedad según la norma ASTM 2867.

Se tomó un gramo de muestra y fue vertido en el crisol, seguidamente se llevó a la mufla, sometiéndolo a calentamiento con una temperatura de 150°C durante tres horas. Posteriormente

se introdujo al desecador para enfriarse y finalmente se lleva nuevamente a la balanza para determinar su masa. Con los datos obtenidos se procedió a calcular el porcentaje de humedad con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ humedad} = \frac{\text{Pérdida de Peso}}{\text{Peso de muestra}} \times 100 \quad (8)$$

8.2.2. Contenido de cenizas según la norma ASTM 2866.

Para determinar el contenido de cenizas se utilizó 0.1 gramo de la muestra, se depositó en el crisol y fue introducido a la mufla con una temperatura de 650 °C, por un periodo de tiempo comprendido entre 3 y 16 horas, hasta alcanzar una masa constante, lo cual indica que la incineración se ha llevado en su totalidad. Finalmente, con estos resultados y con la Ecuación 9, se calculó el porcentaje de ceniza.

$$\% Ac = \frac{F-G}{B-G} \times 100 \quad (9)$$

Donde:

Ac = cantidad de ceniza expresada en porcentaje

G= masa del crisol, en g.

B= masa del crisol con la muestra seca, en g.

F= masa del crisol con la ceniza, en g.

8.2.3. Contenido de material volátil según la norma ASTM 5832.

Se colocó un gramo de la muestra en el crisol y estando el crisol tapado, se calentó la muestra a 950°C por siete minutos. Se dejó enfriar la muestra en el desecador para finalmente determinar la masa y calcular peso perdido con la siguiente ecuación:

$$\text{Peso perdido, (\%)} = \frac{(A-B)}{A} \times 100 \quad (10)$$

Donde:

A= peso de la muestra inicial en gramos.

B= peso de la muestra luego de calcinar en gramos.

Para calcular el contenido de material volátil se usa la siguiente ecuación:

$$\text{Material Volátil, (\%)} = C - D \quad (11)$$

Donde:

C= peso perdido en %

D= humedad en %

8.3.Preparación de la resina

Se pesaron 25 gramos de carbón mineral (en adelante C) y se le agregaron 500 mL de agua destilada para su lavado, dejándolo en agitación con 400 rpm por 16 horas. Posteriormente se lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro; luego se secó a 70 °C por 24 horas para eliminar posibles contaminantes.

Luego del secado se introdujo en un beaker de 2 litros en agitación constante a 400 rpm. Se adicionaron 420 mL de NaOH 4M, agitando por 3 horas, pasadas las tres horas se agregaron 102 mL de CS₂ agitando por 4 horas. Finalmente se dejó la mezcla en reposo por 16 horas, se filtró y se lavó varias veces con agua desionizada y se secó a 70 °C por 24 horas.

8.4.Ensayos cinéticos y de adsorción

8.4.1. Efectos del pH en la adsorción.

Se mezclaron 50 mg de la resina de carbón (en adelante CM) con 10 mL de una solución de 100 ppm de plomo y cadmio a una temperatura de 25 °C durante 8 hora a 400 rpm. Este ensayo se realizó con diferentes pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11), ajustado mediante la adición de soluciones 0.1M de HCl y 0.01M de NaOH, con muestras realizadas por triplicado, para luego

proceder a filtrar y determinar la concentración. Las concentraciones y cantidades se establecieron de acuerdo con lo reportado en Colpas et al. (2017) y Núñez et al. (2015)

8.4.2. Cinética de adsorción.

Para la cinética del proceso de remoción de Pb y Cd, según lo reportado en Torres et al. (2013), se tomaron 50 mg de absorbente y se mezclaron con 10 mL de solución, Pb (NO₃)₂ y Cd (NO₃)₂·4H₂O, con una concentración de 100 ppm y con pH 6 (pH óptimo), durante 8 horas. Se tomaron diferentes muestras en intervalos de tiempo de 0.5-8 horas, las cuales se filtraron para la determinación de su concentración con un Espectrofotómetro de emisión óptica (ICP-OES). Las muestras fueron colectadas por triplicado, para un total de 48 muestras, y se utilizó el promedio de estas concentraciones.

8.4.3. Ensayos de adsorción.

Teniendo en cuenta lo establecido en Jiménez y Padilla (2012) y Torres et al. (2013), se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de Pb (NO₃)₂ y Cd (NO₃)₂·4H₂O (1 ppm, 5 ppm, 15 ppm, 25 ppm, 35 ppm y 45 ppm). Estas muestras fueron preparadas por triplicado para luego utilizar el promedio de estas medidas, en total se prepararon 36 muestras para estos ensayos. La cantidad adsorbida de ambos metales se determinó por la técnica de espectrofotometría de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) en un equipo conectado a un espectrofotómetro de emisión óptica (ICP-OES), dicho equipo permitió la lectura de ambos elementos con un nivel de cuantificación de 0.004ppm para el cadmio y 0.05ppm para el plomo.

El ICP-OES tiene múltiples beneficios en el análisis de muestras; este permite introducir la muestra de forma variable y fácilmente intercambiable para sustancias orgánicas, acuosas o ácidas. Este instrumento permite realizar el análisis de aquellas muestras más complejas de forma rápida, segura, con muy buena resolución y la sensibilidad adecuada (Bernavis, 2018).

8.5. Aplicación a escala laboratorio con agua residual

Para la aplicación del adsorbente utilizado, carbón mineral modificado, se realizaron pruebas con agua residual. Estas se contaminaron con 50 ppm de cadmio y plomo para determinar la adsorción del material por la técnica de espectrofotometría de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). Para esto se tomaron 50 mg de adsorbente y se mezclaron con 10 mL de la muestra. Estas muestras fueron tomadas en triplicado, con el fin de trabajar con un promedio de estas.

9. Resultados

9.1. Caracterización del carbón

Para la caracterización del carbón se tiene en cuenta el análisis próximo y análisis último de este; el análisis próximo proporciona información del contenido de humedad, material volátil y contenido de cenizas y el análisis último o elemental suministra el contenido de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre presente en el material (Garzón, 2018). En las tablas 3 y 4 se presenta el análisis próximo y último del carbón mineral utilizado.

Tabla 3.
Análisis próximo

Análisis Próximo		
% Humedad	% Material Volátil	% Cenizas
8.449	71.713	4.892
<i>Fuente: Autores</i>		

Tabla 4.
Análisis elemental

Análisis elemental	
% Azufre	0.240
% Carbono	58.513
% Nitrógeno	1.354
% Hidrógeno	3.875
% Oxígeno	36.24
<i>Fuente: Autores.</i>	

De acuerdo con los resultados obtenidos en cada uno de los análisis se puede inferir que el carbón utilizado es de tipo metalúrgico y térmico. Este tipo de carbón es utilizado por empresas de servicio público para generar electricidad y es caracterizado por tener una volatilidad alta y un bajo contenido de cenizas y humedad, que lo hace ser eficiente para la combustión, contribuyendo con la reactividad (Drummond Ltd., 2018; Cutimbo, 2017). Por otra parte, el bajo contenido de azufre y nitrógeno resulta ser una ventaja para la calidad del aire al igual que el alto

contenido de oxígeno, ya que en el proceso de combustión puede significar una baja emisión de NO_x y SO_x (Cutimbo, 2017).

Como lo muestra Castellar et al. (2013), el bajo contenido de humedad y de cenizas, junto con el alto contenido de carbono, pueden aumentar la capacidad de adsorción del adsorbente, esto ayuda a la capacidad de adsorción del carbón utilizado. Los resultados aquí mostrados son comparables con los obtenidos por Peluffo y Castro (2019), Álvarez (2016) y Garcés y Coavas (2012), quienes obtuvieron un material adsorbente con características similares a las reportadas en este estudio.

9.2.Efectos del pH en la adsorción del plomo y cadmio

El pH tiene influencia en la adsorción de metales pesados en las diferentes soluciones (Núñez et al., 2015). El efecto del pH en la adsorción del plomo y cadmio se muestra en la figura 4 y 5 que evidencia que la mayor remoción de este metal se da a un pH 6, que es donde se encuentran los picos más altos de remoción.

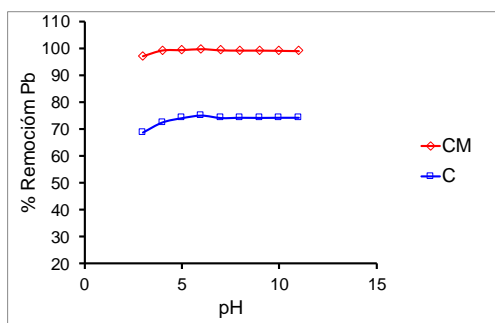


Figura 4. Efectos del pH en la adsorción de plomo con carbón modificado (CM) y con carbón sin modificar (C)

Fuente: Autores

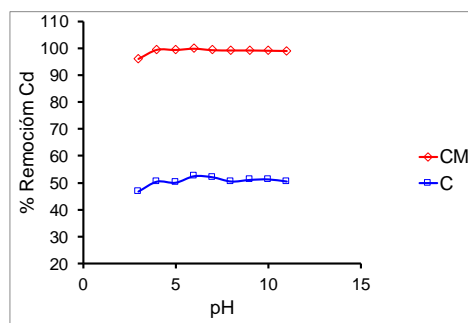


Figura 5. Efectos del pH en la adsorción de cadmio con carbón modificado (CM) y con carbón sin modificar (C)

Fuente: Autores.

En las figuras 4 y 5 se puede observar que los mayores porcentajes de adsorción (Pb; 99.75%, Cd; 99.85%) se presentaron en las soluciones de pH 6 con carbón modificado. En cambio, los

porcentajes de remoción de plomo y cadmio usando el carbón sin modificar fueron de 75 % y 52%, respectivamente. Se ha reportado que al incrementar el pH las fuerzas de repulsión se debilitan, favoreciendo la difusión de los iones de plomo y cadmio hacia la superficie del adsorbente, lo cual aumenta la adsorción (Núñez et al., 2015). Sin embargo, según lo reportado por Cuizano et al., (2010), a altos valores de pH la concentración de iones oxhidrilo aumenta en las soluciones formando hidroxocomplejos, los cuales disminuyen la afinidad de los cationes con el adsorbente. También se puede observar que la resina tiene cierta ventaja sobre el carbón sin modificar, ya que la adsorción de este es mayor en todos los valores de pH analizados. Una vez se tiene el pH óptimo, se trabajó con las soluciones bajo ese valor de pH, en este caso se trabajó con soluciones preparadas con pH 6. Lo anterior resulta similar con lo observado por Lagos (2017), que determinó que la mayor concentración de adsorción de Pb se tiene a pH 6, alcanzando el equilibrio de la adsorción, y Primera et al. (2011) con un pH de equilibrio de 2.9 y 6.5 para la adsorción de plomo y cadmio. Resultados similares fueron obtenidos por Lavados et al. (2016), Pacheco et al. (2010) y Lara et al. (2016), quienes encontraron el pH de equilibrio para la adsorción de metales en un rango de 3.5 a 6. Esto confirma que la adsorción se da en una mayor proporción a pH ácidos y neutros, dependiendo de las cualidades del adsorbato y las condiciones de este (Núñez et al., 2017).

9.3. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son aquellos modelos matemáticos utilizados para estimar la capacidad máxima de contaminante que puede un adsorbente remover de una solución acuosa. En las figuras 6 y 7 se presentan los datos experimentales para la adsorción de ambos metales con CM y C. De estas figuras y de lo reportado en Meza y Mallupoma (2018) y Leyva (2017) se puede observar que la adsorción de plomo y cadmio se da sobre una superficie heterogénea

formando varias capas, donde cada sitio adsorbente puede alojar una molécula de adsorbato, favoreciendo la adsorción de moléculas a la superficie debido al enlace formado entre ellas. Los datos experimentales demuestran que la adsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} aumenta dos veces con el grado de modificación del adsorbente, obteniéndose una mejor capacidad de adsorción para ambos metales con el carbón modificado químicamente. Esto se le atribuye a la cantidad de grupos incorporados al carbón mineral. Caso similar se muestra en las investigaciones realizadas por Núñez et al. (2015), Colpas et al. (2017) y Bustamante (2011).

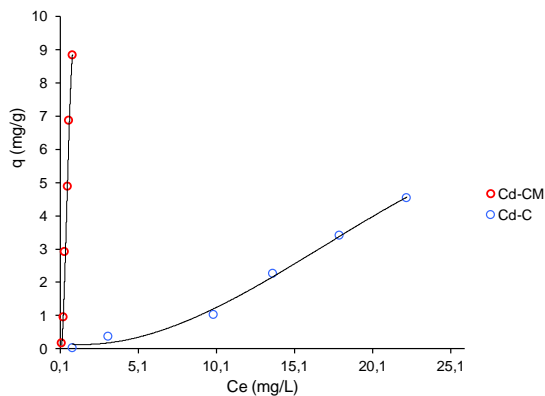


Figura 6. Isoterma de adsorción de Cd, donde q representa la cantidad de material adsorbido y C_e representa la concentración equilibrio. Fuente: Autores.

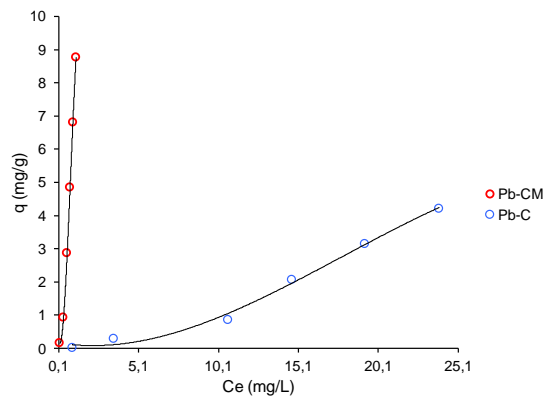


Figura 7. Isoterma de adsorción de Pb, donde q representa la cantidad de material adsorbido y C_e representa la concentración equilibrio. Fuente: Autores.

Para la interpretación de los datos experimentales del equilibrio de la reacción mostrados anteriormente, se emplearon los modelos de ajuste de Langmuir y Freundlich, ya que en las figuras anteriores solo se hace alusión a que tipo de adsorción es y muestra que efectivamente el carbón modificado remueve con mayor efectividad estos dos metales, indicando que es una buena alternativa para la adsorción de plomo y cadmio en soluciones acuosas.

9.3.1. Modelo de isoterma de adsorción de Langmuir y de Freundlich.

Las figuras 8-15 muestran los datos experimentales para la adsorción de plomo y cadmio con el carbón modificado (CM) y el carbón sin modificar (C), ajustados al modelo de isoterma de

Langmuir y de Freundlich. A su vez, en la tabla 4 se muestran los valores de los parámetros de estos modelos matemáticos para la adsorción de plomo y cadmio, relacionando el carbón modificado y el carbón sin modificar.

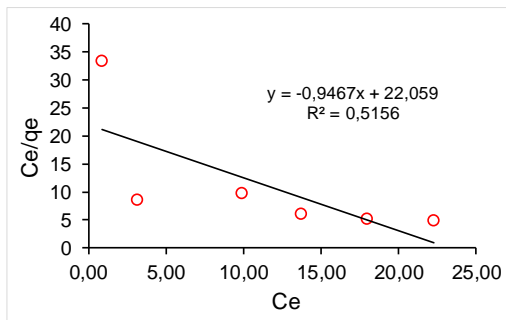


Figura 8. Modelo de Langmuir Cd-C

Fuente: Autores.

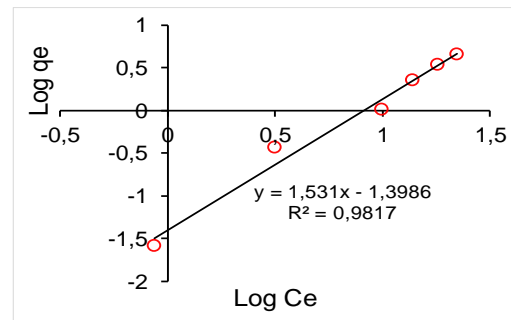


Figura 9. Modelo de Freundlich Cd-C

Fuente: Autores.

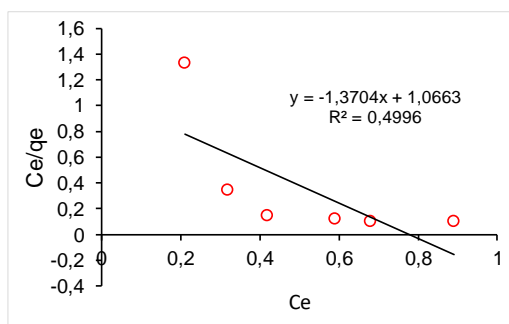


Figura 10. Modelo de Langmuir Cd-CM

Fuente: Autores.

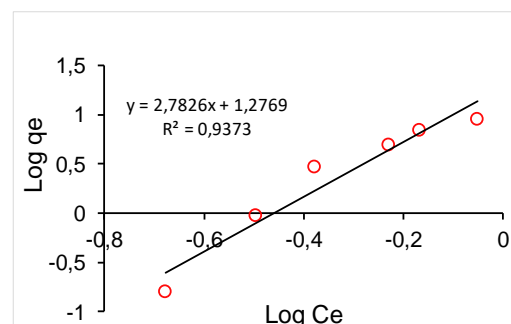


Figura 11. Modelo de Freundlich Cd-CM

Fuente: Autores.

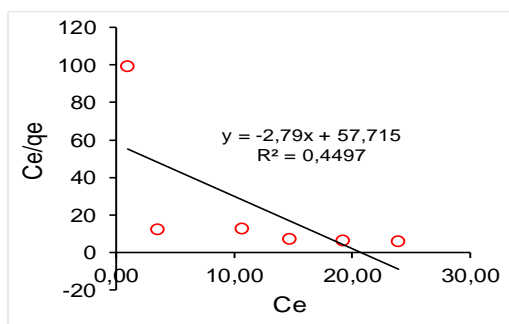


Figura 12. Modelo de Langmuir Pb-C

Fuente: Autores.

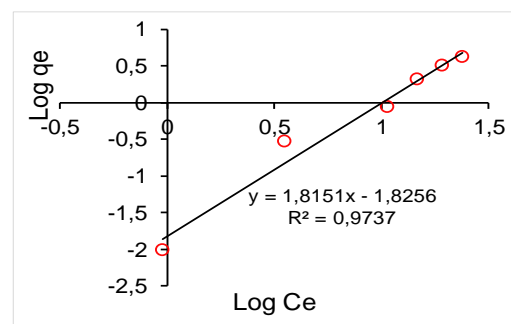


Figura 13. Modelo de Freundlich Pb-C

Fuente: Autores.

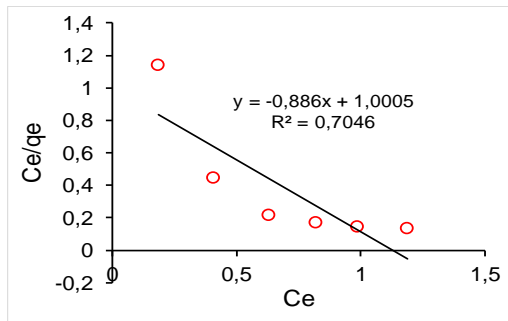


Figura 14. Modelo de Langmuir Pb-CM

Fuente: Autores.

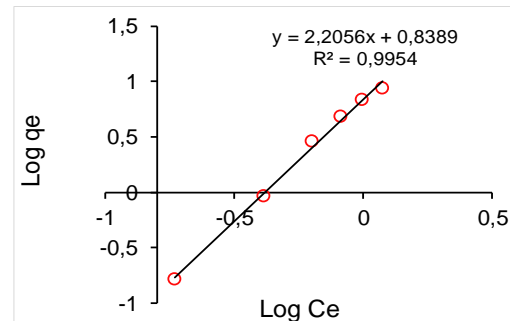


Figura 15. Modelo de Freundlich Pb-CM

Fuente: Autores.

Tabla 5.

Parámetros de isothermas de adsorción

Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_m mg/g	B L/mg	R^2	Kf L/g	n	R^2
Pb-C	-0.358	-0.048	0.449	0.014	0.550	0.973
Cd-C	-1.056	-0.043	0.515	0.039	0.653	0.981
Pb-CM	-1.128	-0.886	0.704	6.900	0.453	0.995
Cd-CM	-0.730	-1.285	0.499	18.919	0.359	0.937

Fuente: Autores.

Para determinar cuál de estos dos modelos se ajustó mejor a la adsorción de plomo y cadmio, se evaluaron los coeficientes de correlación R^2 que representan el ajuste teórico con respecto a los valores experimentales, lo que mostró que el modelo al que mejor se ajustó la adsorción de estos dos metales es el modelo de Freundlich con coeficientes de 0.973, 0.981, 0.995 y 0.937 para Pb-C, Cd-C, Pb-CM y Cd-CM, respectivamente. Teniendo en cuenta que los datos correspondientes al ajuste de los datos experimentales para el modelo de Langmuir se obtuvieron en valores negativos y que esto carece de significado físico, este modelo se descartó o no se tuvo en cuenta (Penedo et al., 2015). Además, se puede decir que la adsorción se dio mediante un proceso

químico, es decir que fue una adsorción de tipo química, ya que el valor de n fue menor que uno, lo que muestra que el adsorbente es de calidad alta para los iones de cadmio y plomo (García et al., 2019; Bou et al., 2018).

Los resultados aquí obtenidos pueden ser comparables con los obtenidos por Liang et al. (2009), Torres et al. (2013) y Mansilla et al. (2017) quienes determinaron que la adsorción sigue una isoterma de tipo Freundlich, contextualizando al proceso de adsorción como quimisorción. Caso contrario se encontró en investigaciones realizadas por Mori et al. (2013), Sun-Kou (2014), Palomino et al. (2016) y Ramos (2018), quienes determinaron que la adsorción se ajusta al modelo de Langmuir, al igual que la investigación realizada por Sun-Kou et al. (2014), quienes utilizaron la semilla de aguaje (*Mauritia flexuosa*) para remover plomo y cadmio.

9.4. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se determinó con soluciones a una concentración constante de 100 ppm, de pH 6, con carbón modificado y variando el tiempo de contacto de 0.5 a 8 horas. Se tuvieron en cuenta dos modelos matemáticos, el modelo cinético de pseudo primer orden y el modelo cinético de pseudo segundo orden.

De la figura 16 y 17 se observó que el proceso de adsorción se incrementa rápidamente durante un intervalo corto de tiempo y luego se aproxima al equilibrio, lo que puede ser consecuencia del progresivo agotamiento de los sitios activos de CM a medida que pasa el tiempo (Betancur, 2018). La reacción alcanza el equilibrio en el minuto 100, en este punto la concentración adsorbida empezó a permanecer constante, teniendo una capacidad de adsorción de 19.95 mg/g para plomo y 19.94 mg/g para cadmio.

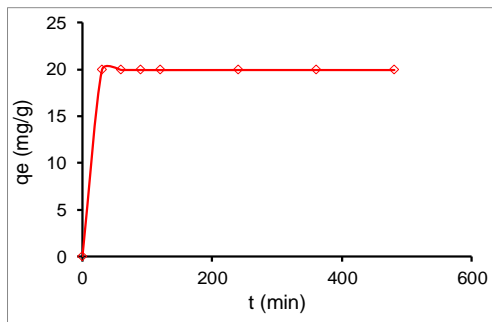


Figura 16. Cinética de adsorción Pb

Fuente: Autores.

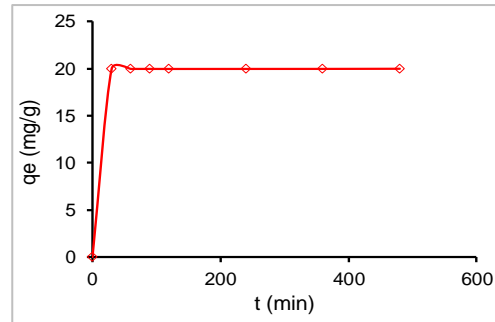


Figura 17. Cinética de adsorción de Cd

Fuente: Autores.

9.4.1. Modelo cinético de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden.

A continuación, se presentan las figuras 18-21 para los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden. A partir de la intersección y la pendiente de estas figuras se obtuvieron los valores de K_1 , q_e y K_2 . Estos valores junto con el coeficiente de correlación R^2 se presentan en la tabla 5, correspondiente a los parámetros cinéticos de este ajuste.

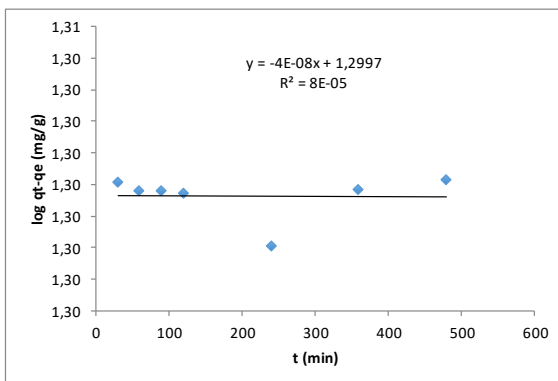


Figura 18. Modelo pseudo primer orden Cd-CM

Fuente: Autores.

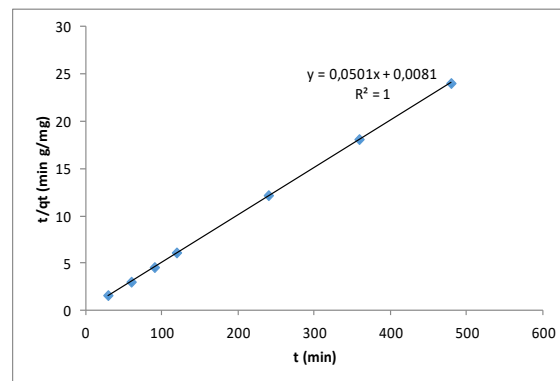


Figura 19. Modelo pseudo segundo orden Cd-CM

Fuente: Autores.

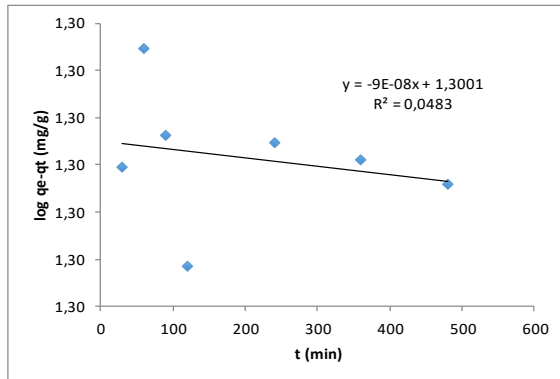


Figura 20. Modelo pseudo primer orden Pb-CM

Fuente: Autores.

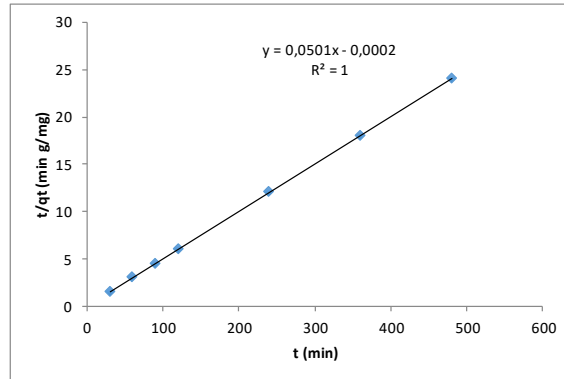


Figura 21. Modelo pseudo segundo orden Pb-CM

Fuente: Autores.

Tabla 6.
Parámetros cinéticos

Muestra	qe (exp)	Modelo cinético pseudo primer orden			Modelo cinético pseudo segundo orden			
		Qe modelo (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qe modelo (mg/g)	K ₂ (g/mg min)	R ²	H (mg/g)
Cd-CM	19.944	1	2.993	8*10 ⁻⁵	19.920	0.311	1	123.457
Pb-CM	19.950	1	2.994	0.0483	19.960	12.550	1	5000

Fuente: Autores.

A partir de los datos presentados en la tabla 5 se puede observar que el modelo que se ajusta a la adsorción de Cd²⁺ y Pb²⁺ es el modelo cinético de pseudo segundo orden, ya que su coeficiente de correlación es de 1 para cadmio y plomo, lo que quiere decir que los valores de q_e experimental concuerdan con los valores de q_e del modelo, como lo muestran las figuras 20 y 21. Con respecto al modelo cinético pseudo primer orden, se puede observar que los valores de q_e experimental difieren con los valores de q_e del modelo, lo que se evidencia en el coeficiente de correlación R² que se aleja de la unidad, lo que concuerda con lo presentado en la figura 18 y 19.

Lo anterior resulta similar a lo evaluado por Liang et al. (2009), Mori et al. (2013), Torres et al. (2013), Vera et al. (2016), Preciado (2017) y Condo y Tinoco (2019), quienes determinaron que el modelo cinético que mejor se adapta a la adsorción es el modelo de pseudo segundo orden

con coeficientes de correlación, R^2 , cercanos a la unidad y se obtiene el equilibrio de adsorción en un intervalo de tiempo no mayor a 150 minutos. Esto indica que la quimisorción es el mecanismo de control de la velocidad que depende de los sitios activos y no de la concentración de la solución, lo que concuerda con lo determinado en las isotermas de adsorción.

9.5. Aplicación a escala laboratorio.

Se tomaron muestras por triplicado y se determinó el porcentaje de remoción de plomo y cadmio con el carbón mineral modificado, CM, obteniendo que este material remueve 99.11% de Cd y 92% de Pb, es decir, que remueve cadmio en mayor proporción que plomo. Lo anterior se puede observar en la figura 22.

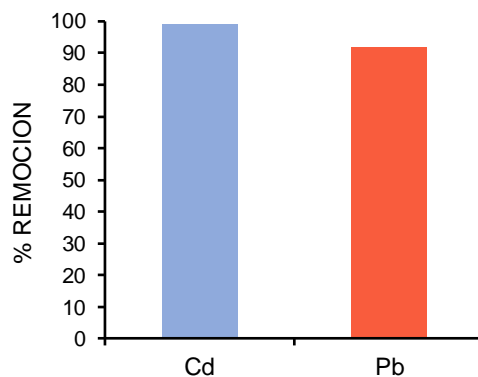


Figura 22. Porcentaje de remoción de Pb y Cd en agua residual

Fuente: Autores.

Lo anterior muestra que el material utilizado resulta ser un potencial adsorbente de este tipo de contaminantes, metales pesados, en especial de cadmio y plomo. Los porcentajes aquí obtenidos resultan ser superiores a los obtenidos por Tante (2018), Navarro (2019), Torres (2018) y Núñez et al. (2015) quienes obtuvieron resultados por debajo de este promedio.

10. Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta investigación a partir de la modificación de un carbón mineral para adsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} , se puede concluir que:

- El carbón utilizado para la fabricación de la resina es de tipo metalúrgico y térmico que es caracterizado por tener una volatibilidad alta, un bajo contenido de cenizas, humedad y azufre. La caracterización física y química sugiere que es un buen adsorbente
- El carbón modificado presentó los niveles más altos de adsorción de plomo (99.75%) y de cadmio (99.85%) en las soluciones que fueron ajustadas a pH 6
- El ensayo cinético mostró que el equilibrio de adsorción se alcanza en, aproximadamente, 100 minutos para ambos metales con carbón modificado, siguiendo una cinética de pseudo segundo orden.
- Los estudios de isothermas de adsorción mostraron que ambos adsorbentes se ajustan al modelo de isoterma de Freundlich, lo que confirma que la adsorción realizada es de tipo química.
- La modificación del carbón muestra como resultado un aumento considerable en la adsorción de plomo y cadmio con respecto al carbón mineral, lo que indica que este adsorbente resulta favorable para la remoción de metales pesados.

11. Recomendaciones

Con el fin de profundizar en las aplicaciones del carbón en la remoción de metales pesados se recomienda:

- Determinar la capacidad de desorción a fin de evaluar su capacidad de ser reutilizado durante los procesos a escala laboratorio
- Realizar investigaciones donde se evalúe la adsorción con otros metales como el cromo y el mercurio.
- Evaluar la factibilidad del proceso de adsorción con diferentes matrices de aguas residuales industriales.
- Ejecutar estudios con pH básico como pH óptimo para estimar como varia la adsorción de metales con este tipo de adsorbente.

Referencias

- Agencia de Protección Ambiental. (2016). *Información Básica sobre el Plomo en Agua Potable en español*. Recuperado de: <https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/plomo.html>.
- Alcívar Flores, M. F. (2018). *Determinación de cadmio y plomo en productos derivados de la caña: azúcar blanca, morena y panela, comercializados en Ecuador* (Bachelor's thesis, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Guayaquil).
- Ali, H., y Khan, E. (2019). *Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health*. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 25(6), 1353-1376.
- Al-Khaldi, F. A., Abusharkh, B., Khaled, M., Atieh, M. A., Nasser, M. S., Saleh, T. A., y Gupta, V. K. (2015). *Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents*. Journal of Molecular Liquids, 204, 255-263
- Álvarez, N. (2016). *Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogás*. (Tesis doctoral). Universidad de Oviedo, España.
- Aquatreatment. (2017). *Filtración por membrana*. Recuperado de <https://www.aquatreatment.co/filtracion-por-membrana/>
- Ashraf, U., Kanu, A. S., Mo, Z., Hussain, S., Anjum, S. A., Khan, I. y Tang, X. (2015). *Lead toxicity in rice: effects, mechanisms, and mitigation strategies a mini review*. Environmental Science and Pollution Research, 22(23), 18318-18332.
- Baptista, M., Fernández, C. y Hernández, R. (2014). México: McGraw-Hill, 2014.
- Bautista, A., e Ivanova, A. (2018). *Estudio bacteriológico de cinco marcas de agua embotellada sin gas, expendidas en la ciudad de Loja* (Bachelor's thesis).
- Beltrán, M. y Gómez, A. (2015). *Metales pesados (Cd, Cr y Hg): su impacto en el ambiente y posibles estrategias biotecnológicas para su remediación*. Revista I3+, 2(2), 82 – 112 p.
- Benavides-Prada, O., y Muvdi-Nova, C. (2014). *Evaluación de la ósmosis inversa y de la evaporación de película ascendente como técnicas de concentración de hidrolizados de almidón de yuca*. Revista ION, 27 (1), 59-70.
- Bermejo Campos, D. F. (2016). *Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao* (Bachelor's thesis).
- Bernardis, A. (2018). *Algunas propiedades químicas de dos especies vegetales forrajeras para establecer su origen geográfico* (Tesis doctoral). Universidad Nacional del Nordeste, Argentina.

- Betancur, M., Arenas, C. , y Martínez, J. (2018). *Removal of Ni (II) from aqueous solution using waste tire activated carbon*. Boletín del Grupo Español del Carbón, (49), 12-16.
- Bou, L., Bernal, I., Duarte, C., Sardiñas, A., Arias, M., y Valdés, M. (2018). *Biosorción microbiana de metales pesados: características del proceso/Biosorption of heavy metals: characteristics of the proess*. Revista Cubana de Ciencias Biológicas, 6(1), 13.
- Bustamante, E. (2011). *Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente* (Tesis posgrado). Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
- Calao, C., y Marrugo, J. (2015). *Efectos genotóxicos asociados a metales pesados en una población humana de la región de La Mojana*, Colombia, 2013. Biomédica, 35 (2), 139-151.
- Calderón, H., Márquez, R., y Rennola, L. (2018). *Estudio de las tecnologías para el tratamiento de los efluentes acuosos generados por una planta de producción de cemento*. Revista científica de docencia.
- Cardona Gutiérrez, A.; Cabañas Vargas, D. and Zepeda Pedreguera, A. (2013). *Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II)*. Ingeniería, 17 (1), 1-9.
- Carolina SáenzSáenz, M., Báez Quintero, C., y Díaz Velásquez, J., & Rodríguez Niño, G. (2007). *Estudio de las variables de reacción en la síntesis de sílica gel adsorbente*. Ingeniería e Investigación, 27 (2), 44-50.
- Carriazo, J.; Saavedra, M. and Molina, M. (2010). *Propiedades adsortivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo*. Educ. Quim, 21(3), 224-229.
- Castellar, G., Angulo, E., Zambrano, A. y Charris, D. (2013). *Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado*. Revista U.D.C.A. Actualidad y divulgación científica, 16 (1), 236-271.
- Castro, W. (2016). *Análisis comparativo entre un sistema de tratamiento fisicoquímico y uno de membrana de ultrafiltración de cerámica para el tratamiento de aguas residuales de una industria de bebidas. Estudio de caso* (Tesis posgrado). Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia.
- CEPAL. (2018). *Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: una oportunidad para América Latina y el Caribe*. 49 pp.
- Colpas Castillo, F.; Tarón Dunoyer, A.; Vásquez, Y. (2017). *Capacidad de adsorción de plomo con intercambiadores catiónicos de carbón xantado*. Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. 20(2): 425-433.
- Condoy, P., Fabian, D., y Tinoco Loayza, B. X. (2019). *Obtención de celulosa a partir de raquis de banano aplicado a la remoción de plomo y cadmio en solución acuosa* (Bachelor's thesis, Machala: Universidad Técnica de Machala).

- Cuizano, Norma A., Reyes, Úrsula F., Domínguez, Susana, Llanos, Bertha P., y Navarro, Abel E. (2010). *Relevancia del PH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 76(2), 123-130.
- Cutimbo, M. (2017). *Estudio exploratorio del proceso de co-combustión de carbón y biomasa mediante análisis termogravimétrico para su aprovechamiento en la generación de calor*, (Tesis posgrado). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.
- Daen, S. T. (2011). *Tipos de investigación científica*. Revista de Actualización Clínica Investiga boliviana.
- Dávila, C. (2017). *Determinación de plomo y cadmio en jugos de naranja (Citrus Sinensis) expendidos de forma ambulatoria en el paradero villa sol - los olivos – periodo octubre 2016 – enero 2017* (tesis de pregrado). Universidad Wiener, Lima-Perú
- De los Santos, C. R., Fernández, J. B., Hernández, G. P., Rivera, M. Á. H., y Flores, L. L. D. (2019). *Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO_3 biogénico nanoestructurado*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 58(1), 2-13.
- Dekov, V. M., Araújo, F., Van Grieken, R., y Subramanian, V. (1998). Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). Science of the Total Environment, 212(2-3), 89-105.
- Deniz, F. (2013). *Dye removal by almond shell residues: Studies on biosorption performance and process design*. Materials Science and Engineering: C, 33(5), 2821-2826.
- Dipak, P. (2017). *Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review*, Annals of Agrarian Science, Volume 15, Issue 2, Pages 278-286.
- Drummond Ltd. (2018). *Informe de sostenibilidad de 2018*. Recuperado de <http://www.drummondLtd.com/noticias-publicaciones/informes-de-sostenibilidad/>
- Egas, F. (2016). *Acciones de reducción de riesgos ambientales mediante la evaluación del riesgo toxicológico de cadmio y plomo en Cantón Guayaquil*, (Tesis de posgrado). Universidad de Guayaquil, Guayaquil-Ecuador.
- Förstner, U., y Wittmann, G. T. (2012). Metal pollution in the aquatic environment. Springer Science & Business Media.
- Gamero, D. (2018). *Efecto de la exposición crónica al plomo en el desarrollo óseo en animales de experimentación* (Tesis Doctoral), Universidad Nacional de San Agustín, Perú.
- Garcés, L. y Coavas, S. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (citrus Sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales*. (Tesis de pregrado). Universidad de Cartagena, Cartagena-Colombia.
- García, A. and González, C. (2013). *El carbón activado, un material adsorbente*. CD de Monografías 2013, Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”

- García, J. O. P., González, D. C., Contrera, E. R., y Trujillo, Á. M. (2019). *Adsorción de iones uranilo en ceniza de bagazo de caña de azúcar*. Centro Azúcar Vol 46, No. 2, abril-junio 2019 (pp. 11-20)
- García, N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales* (Tesis doctoral). Universidad de Oviedo, España.
- García-Rojas, N., Villanueva-Díaz, P., Campos-Medina, E., y Velázquez-Rodríguez, A. (2012). *Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales*. Quivera. Revista de Estudios Territoriales, 14 (1), 109-129.
- Garzón, G. (2018). *Evaluación del proceso de pirolisis de material lignoceluloso proveniente del eucalipto en atmosfera de dióxido de carbono*, (Tesis pregrado). Universidad Libre, Bogotá-Colombia.
- Garzón, J., y González, L. (2012). *Adsorción de Cr (VI) utilizando carbón activado a partir de cascara de naranja*, (tesis de pregrado). Universidad de Cartagena, Colombia
- Ghodbane, I. and Oualid, H. (2008). *Removing mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies*, Journal of Hazardous Materials. 160(2):301-309.
- Guerrero, N. (2010). *Metodología de evaluación y remoción de xantatos en procesos de flotación* (tesis de maestría). Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.
- Hanway J, Mumford R, Mishra P (1987) *Treatment of industrial effluents for heavy metals removal using the cellulose xanthate process*, Chemistry for Protection of the Environment, 71st Annual Meeting AIChE, Miami, FL, Nov. 12–16.
- Hatje, V., Bruland, K. W., y Flegal, A. R. (2016). *Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20-year record*. Environmental science y technology, 50(8), 4159-4168.
- Hernández, Reinier, Robles, Celerino, Calderín, Andrés, Guridi, Fernando, Reynaldo, Inés M., y González, Deborah. (2018). *Efectos antiestrés de ácidos húmicos de vermicompost en dos cultivos de arroz (Oryza sativa. L)*. Cultivos Tropicales, 39(2), 65-74.
- Howe, k., Hand, D., Crittenden, J., Trussell, R. y Tchobanglous. (2016). *Adsorción e intercambio iónico*. En Principios de tratamiento del agua (pp. 369-399). México: Cengage Learning.
- Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME). GBD Compare. Seattle, WA: IHME, University of Washington; 2017.
- Insuasty, M. (2017). *Estudio sobre la captura eficiente de metales pesados empleando procesos de biorremediación*. (Tesis de pregrado), Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Bucaramanga.

- Irawanto, R. (2018). *Phytomonitoring of heavy metal from aquatic plants collected in Purwodadi Botanic Garden*. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2019, No. 1, p. 040015). AIP Publishing.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., y Olama, Z. (2014). *Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite*. Energy Procedia, 50, 113-120.
- Khan, M. A., Khan, S., Khan, A., & Alam, M. (2017). *Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments*. Science of the Total Environment, 601, 1591-1605.
- Lagos Estrella, A. S. (2017). *Adsorción de cadmio, hierro y plomo en agua artificial utilizando Moringa oleifera Lam* (Bachelor's thesis, Quito: USFQ, 2017).
- Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., y Granados Conde, C. (2016). *Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao*. Revista Ion, 29(2), 113-124.
- Lavado Meza, Carmencita, y Oré Jiménez, Franklin. (2016). *Estudio de la biosorción de plomo divalente de soluciones acuosas usando biomasa modificada de marlo de maíz (Zea mays)*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 82(4), 403-414.
- Lavecchia, R., Medici, F., Patterer, M. S., y Zuerro, A. (2016). *Lead removal from water by adsorption on spent coffee grounds*. CHEMICAL ENGINEERING, 47.
- Leyva, R. (2017). *Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida*. Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá: Uniandes, 197.
- Li, Y., Pei, G., Qiao, X., Zhu, Y., y Li, H. (2018). *Remediation of cadmium contaminated water and soil using vinegar residue biochar*. Environmental Science and Pollution Research, 25(16), 15754-15764.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N. and Tian, Q. (2009). *Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials. 170(1):425-429.
- Londoño, L., Londoño, P., y Muñoz, F. (2016). *Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal*. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 14(2), 145-153.
- Lü, J., Jiao, W. B., Qiu, H. Y., Chen, B., Huang, X. X., y Kang, B. (2018). *Origin and spatial distribution of heavy metals and carcinogenic risk assessment in mining areas at You'xi County southeast China*. Geoderma, 310, 99-106.
- Malar, S., Vikram, S. S., Favas, P. J., y Perumal, V. (2016). *Lead heavy metal toxicity induced changes on growth and antioxidative enzymes level in water hyacinths [Eichhornia crassipes (Mart.)]*. Botanical studies, 55(1), 54.

- Mansilla, H. D. B., Tovar, C. T., y Moreyra, J. D. P. (2017). *Obtención de isothermas de adsorción del plomo (II) del efluente minero río anticono-cerro de pasco utilizando el carbón activado de cáscara de naranja*. Ciencia & Desarrollo, (21), 29-36.
- Márquez, A., y Claret, M. (2017). *Bioacumulación de plomo (Pb) y cadmio (Cd) en Raphanus Sativus cultivados con compost producido a base de residuos sólidos municipales en Huari, Ancash 2017*.
- Márquez, C. (2012). *Biomonitorización de cadmio, cromo, manganeso, níquel y plomo en muestras de sangre total, orina, vello axilar y saliva en una población laboral expuesta a metales pesados* (Tesis doctoral), universidad de granada, España.
- Marrero, J., Díaz, A. y Coto O. (2010). *Mecanismos moleculares de resistencia a metales pesados en las bacterias y sus aplicaciones en la Biorremediación*. Revista CENIC 41(1):67-78.
- Martín, J. R., De Arana, C., Ramos-Miras, J. J., Gil, C., y Boluda, R. (2015). *Impact of 70 years urban growth associated with heavy metal pollution*. Environmental pollution, 196, 156-163.
- Martínez, K., Souza, V., Buzio, L., Gómez, L., y Gutiérrez, M. (2013). *Cadmio: efectos sobre la salud. Respuesta celular y molecular*. Acta Toxicológica Argentina, 21(1).
- Mendoza, A. (2018). *Remoción de colorantes sintéticos de las aguas residuales de la industria alimentaria usando como material adsorbente biomasa de arroz* (Doctoral dissertation).
- Mesa, S., Orjuela, M., Ramírez, O., y Herrera, S. (2018). *Revisión del panorama actual del manejo de agua de producción en la industria petrolera colombiana*. Gestión y Ambiente, 21(1), 87-98.
- Meza Poma, Milagros Zenobia (2017). *Determinación de plomo y arsénico por absorción atómica en aguas de río para consumo humano [provenientes de caños y reservorio en el anexo de Huancapuquio, distrito de Chocos provincia de Yauyos, Universidad Norbert Wiener*
- Meza, Y., y Mallaupoma, L. (2018). *Adsorción de iones Cu (II) desde soluciones acuosas utilizando nanoarcillas* (Tesis pregrado). Universidad Nacional del Centro del Perú, Perú
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2007). *Decreto 2115 de 2007*. Bogotá.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2015). *Resolución 631 de 2015*. Bogotá.
- Morales, P; Rojas, R. (2018). *Evaluación de la presencia y distribución de arsénico y cadmio en el río Ocoa, municipio de Villavicencio, Meta*, (tesis de pregrado). Universidad de Santo Tomás. Villavicencio, Meta
- Mori C., M.; Maldonado G., H.; Guzman L., E; Eyra, María Cecilia; Bernardelli, Cecilia Elena. (2013). *Estudio cinético e isotérmico de la biosorción de Zinc (II) y Cadmio (II) para un sistema monometálico-bimetálico por Undaria pinnatifida sp*; Universidad Nacional Mayor

de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química; Revista peruana de química e ingeniería química; 16; 2; 6-2013; 39-46

- Moscoso Medina, M. (2018). *Bioacumulación de cadmio en hígado de aves de engorde por ingesta de piensos* (Tesis de literatura), Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Guayaquil.
- Muñi, A., & Páez, G., Faría, J., Ferrer, J., y Ramones, E. (2005). *Eficiencia de un sistema de ultrafiltración/nanofiltración tangencial en serie para el fraccionamiento y concentración del lactosuero*. *Revista Científica*, XV (4), 361-367.
- Murillo, Y., Giraldo, L., Moreno, J. (2011). *Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS*. *Revista Colombiana de Química*, 40 (1), 91-103.
- Navarro, W. M. (2019). *Adsorción de Metales Pesados de Aguas Residuales de la Mina Lunar de Oro con Carbón Activado de Lenteja de Agua (Lemna gibba L.)*. *Ñawparisun-Revista de Investigación Científica*, 1(2).
- Noriega, M., Quintero, C., Guajardo, J., Morales, J., Compeán, M., y Ruiz, F. (2012). *Desinfección y purificación de agua mediante nanopartículas metálicas y membranas compósitas*. *Tecnología y Ciencias del Agua*, III, 87-100.
- Núñez J.; Colpas Castillo, F. y Tarón Dunoyer, A., (2015). *Aprovechamiento de residuos maderosos para la obtención de resinas de intercambio iónico*. *Temas agrarios - Vol. 22:(1) (54 - 61)*
- Organización Mundial De La Salud (OMS). 24 noviembre de 2014 En: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/>
- Organización Mundial de la Salud. (2017). *Salubridad y calidad del agua recuperados de* http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/es/
- Organización Mundial de la Salud. (2018). *Guidelines for drinking-water quality (Fourth edition)*, *Cadmium*, chapter 12.1, pp327-328.
- Organización Mundial de la Salud. (2018). *Intoxicación por plomo y salud*. Recuperado de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>
- Orjuela A, Civetta N, Rivera J, Boyacá A, Díaz J (2000). *Preparación de intercambiadores catiónicos a partir de carbón*. *Revista colombiana de química* 29(2):53-59.
- Orta, B. (2015). *Adsorción de Plomo (II) en adsorbente irradiado con rayos gamma* (Tesis de pregrado). Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Pacheco, M., Pimentel, J., y Roque, W. (2010). *Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (Coffea arabica L.)*. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(3), 279-292.

- Palomino, C., Vargas, R., y Visitación, L. (2016). *Aprovechamiento de pelos de vacuno del proceso de pelambre enzimático de las curtiembres en la remoción de plomo*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 82(2), 183-195.
- Pejman, A., Bidhendi, G. N., Ardestani, M., Saeedi, M., y Baghvand, A. (2015). *A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: a case study*. Ecological indicators, 58, 365-373.
- Peluffo, G. y Castro, S. (2019). *Evaluación de la capacidad de adsorción del colorante azul marino directo (AMD) en solución acuosa con carbón obtenido de cáscaras de bananas*. (Tesis de pregrado). Universidad de la Costa CUC, Barranquilla-Colombia.
- Penedo, M., Cutiño, M., Michel, E., Vendrell, F., y Salas, D. (2015). *Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco*. Tecnología Química, 35(1), 110-124.
- Peng, Q., Bakulski, KM, Nan, B., y Park, SK (2017). *Mortalidad por cadmio y enfermedad de Alzheimer en adultos de EE. UU.: evidencia actualizada con un biomarcador urinario y un tiempo de seguimiento prolongado*. Investigaciones ambientales, 157, 44-51.
- Pérez Fernández, D. A. (2017). *Optimización de parámetros de operación en proceso de ultrafiltración para la eliminación de materia orgánica en la regeneración de aguas de proceso de una industria papelera* (Tesis de Maestría). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- Preciado, N. (2017). *Adsorción de plomo en soluciones acuosas con biomasa residual generada de la semilla de persea americana, en condiciones de laboratorio* (Tesis Pregrado). Universidad Nacional de Trujillo, Perú.
- Primera, O., Colpas, F., Meza, E., y Fernández, R. (2011). *Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo*. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 35(136), 387-396
- Rahman, A. U., Khan, F. U., Rehman, W. U., y Saleem, S. (2018). *Synthesis and characterization of zeolite 4a using swat kaolin*. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 53(5), 825-829.
- Rainbow, P. S., y Furness, R. W. (2018). *Heavy Metals in the Marine Environment*. In Heavy Metals in the Marine Environment (pp. 1-4). CRC Press.
- Garbisu, C y Alkorta, I. (2003). *Basic concept son heavy metal soil bioremediation*. Eur. J. Min. Process. Environ. protection. 3 (1): 58-66.
- Ramírez, R., y Vicente-Flores, A. G. (2015). *Efectos tóxicos del plomo*. Rev Esp Méd Quir, 20, 72-77.
- Ramos, D. C. (2018). *Adsorción de Cadmio, Cobre y Plomo en Bentonita, Caolín y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Parámetros de Operación, Isotermas y Cinética*. Ingeniería, 23(3), 252-273.

- Reyes, Y.C., Vergara, I., Torres, O.E., Díaz-Lagos, M., y González, E.E. (2016). *Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria*. Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo, 16 (2), pp. 66-77
- Rivas, S. (2014). *Valorización de hemicelulosas de biomasa vegetal*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 15/124.
- Rizwan, M., Ali, S., Adrees, M., Ibrahim, M., Tsang, D. C., Zia-ur-Rehman, M., y Ok, Y. S. (2017). *A critical review on effects, tolerance mechanisms and management of cadmium in vegetables*. Chemosphere, 182, 90-105.
- Rodríguez, D. (2017). *Intoxicación ocupacional por metales pesados*. Medisan 2017; 21(12): 3372.
- Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., y Sandoval, J. (2015). *Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales*. Una revisión. Ingeniería y Región, (13), 73-90.
- Rubio, D. I. C., Delgado, D. R., y Amaya, A. O. (2017). *Remoción de metales pesados comúnmente generados por la actividad industrial, empleando macrófitas neotropicales*. Producción+ Limpia, 11(2).
- Salamanca, E. (2016). *Tratamiento de aguas para el consumo humano*. Módulo arquitectura CUC, 17(1), 29-48.
- Sánchez, N. (2016). *Biosorción en tanque agitado de Cd^{+2} y Pb^{+2} con cáscara de cacao* (Tesis Pregrado). Universidad de Cuenca, Cuenca-Ecuador.
- Sánchez, N., Subero, N., y Rivero, C. (2011). *Determinación de la adsorción de cadmio mediante isoterma de adsorción en suelos agrícolas venezolanos*. Acta Agronómica, 60(2), 190-197.
- Šćiban M; Klačnja M; Škrbić B. (2006) *Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water*. En: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 136. No.2; p. 266-271.
- Silgado K; Marrugo G, Puella J. (2014) *Adsorption of Chromium (VI) by Activated Carbon Produced from Oil Palm Endocarp*. Chemical Engineering Transactions. Vol.37 (2014); p. 721- 726.
- Sun-Kou, M., Obregón, D., Pinedo, A., Paredes, A., y Aylas, J. (2014). *Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 80(4), 225-236
- Swanson, R., Doane, C. (1973) *Mercury removal from wastewater with starch xanthate-cationic polymer complex*. Environ. Sci. Technol 7:614–619.
- Tannte, T. (2018). *Evaluación de la capacidad depuradora de Chlorella vulgaris Beyerinck inmovilizada en alginato para el tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Huaura-Lima* (Tesis pregrado). Universidad Católica sedes Sapientiae, Perú.

- Tavakoly, B., Sulaiman, A.H., Monazami, G.H. And Salleh, A. (2011). *Assessment of Sediment Quality According to heavy metal status in the West Port of Malaysia*. Engineering and Technology, 3(2), 2011, p. 633-637.
- Tejada Tovar, C., Herrera, A., y Núñez Zaru, J. (2017). *Remoción de plomo por biomasas residuales de cáscara de naranja (Citrus sinensis) y zuro de maíz (Zea mays)*. Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica, 19(1).
- Tejada, L.; Tejada, C.; Marimón, W. and Villabona, A. (2014). *Estudio de modificación química y física de biomasa (citrus Sinensis y musa paradisiaca) para la adsorción de metales pesados en solución*. Revista luna azul. 2014; 39: 124-142
- Torres, L. (2018). *Evaluación de adsorción de Pb (II) en biocarbones obtenidos a partir de cuesco de la palma de aceite y su aplicación para remediación de aguas contaminadas* (Tesis de maestría). Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano.
- Torres, M., Roa, G., Barrera, C., Ureña, F. and Pavón, T. (2013). *Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate*. Fuel.110: 4-11.
- Torrijos Gómez, D. y Guatibonza Hernández, B. (2018). *Aislamiento, evaluación y selección de microorganismos con capacidad de detoxificación de Cromo a Partir de muestras de agua contaminadas con metales pesados*, (tesis de pregrado). Universidad Nacional Abierta y a Distancia. Bogotá-Colombia
- Unagolla, J. M., y Adikary, S. U. (2015). *Adsorption of cadmium and lead heavy metals by chitosan biopolymer: A study on equilibrium isotherms and kinetics*. In 2015 Moratuwa Engineering Research Conference (MERCon) (pp. 234-239). IEEE.
- Valdivia, M. (2005). *Intoxicación por plomo*. Rev. Soc. Per. Med. Inter. 18(1) 2005.
- Valladares-Cisneros, M., y Valerio-Cárdenas, C., De la Cruz-Burelo, P., y Melgoza-alemán, R. (2017). *Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales*. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 16 (31), 55-73.
- Valois-Cuesta, Hamleth, y Martínez-Ruiz, Carolina. (2016). *Vulnerability of native forests in the Colombian Chocó: mining and biodiversity conservation*. Bosque (Valdivia), 37(2), 295-305.
- Velásquez, M. (2018). *Contaminación por Plomo y Cobre en el Rio Huaycoloro y su influencia en la Calidad del Agua en el Rio Rímac* (Tesis de pregrado). Universidad César Vallejo, Perú.
- Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Marittza, F., y Vázquez, V. (2016). *Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente*. Afinidad, 73(573).
- Wan, N. and Hanafiah, M. 2008. *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review*. Bioresource Technology. 99(10): 3935-3948.

World Health Organization (2010). *Exposure to Cadmium: A Major Public Health Concern. Environmental health criteria*. Geneva, Switzerland, p.3.

Zevallos, S. (2018). *Calidad de agua, bioacumulación de metales pesados y niveles de estrés en la trucha arcoíris (Oncorhynchus mykiss) en Challhuahuacho, Apurímac* (Tesis maestría). Universidad Peruana Cayetano Heredia, Perú.

Anexos

Anexo A. Registro fotográfico



Anexo A 1. Acondicionamiento de la muestra y modificación del carbón.

Fuente: Autores.



Anexo A 2. Determinación del efecto del pH.

Fuente: Autores.



Anexo A 3. Ensayos de cinética y de adsorción.

Fuente: Autores.

Anexo B. Datos experimentales del análisis próximo

Anexo B 1.

Datos experimentales para el análisis próximo.

Datos experimentales			
Parámetro	Peso inicial crisol	Peso con la muestra inicial	Peso final muestra después de calentar
Humedad	36.9067		
	36.9063	37.8995	37.8156
	36.9065		
Material Volátil	36.9051		
	36.9047	37.901	37.1025
	36.9049		
Porcentaje de Cenizas	36.9054		
	36.9041	37.0039	36.9096
	36.9047		

Fuente: Autores.

Anexo C. Datos experimentales ajustados al isoterma de Freundlich

Anexo C 1.

Datos experimentales Cd-C

Ce	qe	Log Ce	Log qe
0.87	0.026	-0.060	-1.585
3.16	0.369	0.499	-0.433
9.92	1.0162	0.996	0.007
13.73	2.254	1.138	0.353
17.96	3.408	1.254	0.532
22.30	4.54	1.348	0.657

Fuente: Autores.

Anexo C 2.

Datos experimentales Cd-CM

Ce	qe	Log Ce	Log qe
0.21	0.158	-0.677	-0.801
0.32	0.936	-0.494	-0.028
0.42	2.916	-0.376	0.464
0.59	4.882	-0.229	0.688
0.68	6.864	-0.167	0.836
0.89	8.822	-0.050	0.945

Fuente: Autores.

Anexo C 3.

Datos experimentales Pb-C

Ce	qe	Log Ce	Log qe
0.95	0.0096	-0.021	-2.017
3.53	0.294	0.547	-0.531
10.70	0.86	1.029	-0.065
14.70	2.06	1.167	0.313
19.25	3.15	1.284	0.498
23.90	4.22	1.378	0.625

Fuente: Autores.

Anexo C 4.

Datos experimentales Pb-CM

Ce	qe	Log Ce	Log qe
0.186	0.1628	-0.730	-0.788
0.41	0.918	-0.387	-0.037
0.63	2.874	-0.201	0.458
0.82	4.836	-0.086	0.684
0.99	6.802	-0.004	0.833
1.19	8.762	0.076	0.943

Fuente: Autores.

Anexo D. Datos experimentales ajustados al isoterma de Langmuir

Anexo D 1.

Datos experimentales Cd-C

Ce	Qe	Ce/qe
0.87	0.026	33.462
3.16	0.369	8.550
9.92	1.0162	9.761
13.73	2.254	6.091
17.96	3.408	5.270
22.30	4.54	4.912

Fuente: Autores.

Anexo D 2.

Datos experimentales Cd-CM

Ce	qe	Ce/qe
0.21	0.158	1.329
0.32	0.936	0.342
0.42	2.916	0.144
0.59	4.882	0.121
0.68	6.864	0.099
0.89	8.822	0.101

Fuente: Autores.

Anexo D 3.

Datos experimentales Pb-C

Ce	qe	Ce/qe
0.95	0.0096	99.167
3.53	0.294	12.007
10.70	0.86	12.442
14.70	2.06	7.136
19.25	3.15	6.111
23.90	4.22	5.664

Fuente: Autores.

Anexo D 4.

Datos experimentales Pb-CM

Ce	Qe	Ce/qe
0.186	0.1628	1.143
0.41	0.918	0.447
0.63	2.874	0.219
0.82	4.836	0.170
0.99	6.802	0.146
1.19	8.762	0.136

Fuente: Autores.

Anexo E. Datos experimentales para el cálculo de isotermas de adsorción

Anexo E 1.

Datos experimentales Cd-C

Ce	q
0.87	0.026
3.16	0.369
9.92	1.0162
13.73	2.254
17.96	3.408
22.30	4.54

Fuente: Autores.

Anexo E 2.

Datos experimentales Cd-CM

Ce	q
0.21	0.158
0.32	0.936
0.42	2.916
0.59	4.882
0.68	6.864
0.89	8.822

Fuente: Autores.

Anexo E 3.

Datos experimentales Pb-C

Ce	q
0.95	0.0096
3.53	0.294
10.70	0.86
14.70	2.06
19.25	3.15
23.90	4.22

Fuente: Autores.

Anexo E 4.

Datos experimentales Pb-CM

Ce	q
0.186	0.1628
0.41	0.918
0.63	2.874
0.82	4.836
0.99	6.802
1.19	8.762

Fuente: Autores.

Anexo F. Datos experimentales para el cálculo de la cinética de adsorción

Anexo F 1.

Datos experimentales Pb-CM

Qe	t
0	0
19.945	30
19.961	60
19.956	90
19.950	120
19.956	240
19.955	360
19.954	480

Fuente: Autores.

Anexo F 2.

Datos experimentales Cd-CM

Qe	t
0	0
19.9566	30
19.9434	60
19.9444	90
19.9394	120
19.942	240
19.946	360
19.96	480

Fuente: Autores

Anexo G. Datos experimentales ajustados al Modelo cinético de Pseudo primer orden

Anexo G 1.

Datos experimentales Cd-CM

T	log qt-qe
30	1.3001
60	1.2998
90	1.2998
120	1.2997
240	1.2981
360	1.2999
480	1.3002

Fuente: Autores.

Anexo G 2.

Datos experimentales Pb-CM

T	log qt-qe
30	1.3000
60	1.3002
90	1.3001
120	1.2999
240	1.3001
360	1.3001
480	1.3000

Fuente: Autores.

Anexo H. Datos experimentales ajustados al modelo de cinética de Pseudo segundo orden

Anexo H 1.

Datos experimentales Cd-CM

T	t/qt
30	1.5032621
60	3.0085141
90	4.5125449
120	6.0182353
240	12.082159
360	18.048732
480	24.048096

Fuente: Autores.

Anexo H 2.

Datos experimentales Pb-CM

T	t/q
30	1.5034
60	3.0059
90	4.5098
120	6.0150
240	12.0265
360	18.0404
480	24.0553

Fuente: Autores.

Anexo I. Efectos del pH.

Anexo I 1.

Efectos del pH en Pb

pH	CM	C
3	97.04	68.72
4	99.24	72.46
5	99.39	74.04
6	99.75	75
7	99.3	74.1
8	99.2	74.2
9	99.2	74.15
10	99.1	74.2
11	99	74.2

Fuente: Autores.

Anexo I 2.

Efectos del pH en Cd

pH	CM	C
3	96,04	46,72
4	99,44	50,46
5	99,39	50,04
6	99,85	52,5
7	99,3	52,1
8	99,2	50,5
9	99,2	51,1
10	99,1	51,3
11	99	50,5

Fuente: Autores.